

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-250163

(43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl.

G03C 1/16
G03C 1/00
G03C 1/035
G03C 1/047
G03C 1/34
G03C 7/392
G03C 7/407

(21)Application number : 11-051119

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1999

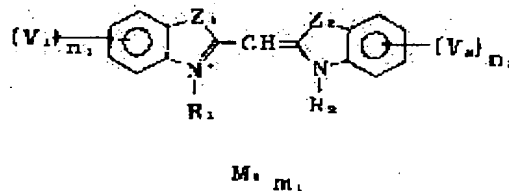
(72)Inventor : NAKAHIRA SHINICHI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND COLOR IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silver halide color photographic sensitive material which prevents plane trouble after processing, suppresses the stain of the white ground and is excellent in rapid processability by using a silver halide emulsion containing a specified spectral sensitizing dye and having a specified silver chloride content and specifying the amount of a hydrophilic binder and the amount of calcium.

SOLUTION: The silver halide color photographic sensitive material has silver halide emulsion layers at least one of which comprises a silver halide emulsion containing at least one spectral sensitizing dye of the formula and having ≥ 95 mol% silver chloride content. The amount of a hydrophilic binder in the photographic constituent layers of the sensitive material is 3.0-6.0 g/m² and the amount of calcium is ≤ 6.0 mg/m². In the formula, Z1 and Z2 are each S or the like, V1 and V2 are each a monovalent substituent, R1 and R2 are each alkyl, M1 is a counter ion balanced with an electric charge, m1 is a number of ≥ 0 and n1 and n2 are each an integer of 0-4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-250163

(P2000-250163A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
G 0 3 C	1/16	G 0 3 C	2 H 0 1 6
	1/00		B 2 H 0 2 3
	1/035		C
			B
	1/047	1/047	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 58 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-51119

(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中平 真一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

Fターム(参考) 2H016 AC00 BB04 BC00 BD00 BD02
BD07 BK002H023 AA00 BA02 CA07 CD01 DB00
DB06

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法

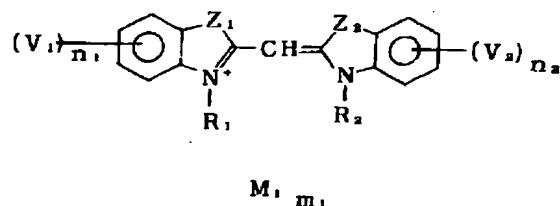
(57) 【要約】

【課題】 処理後の面状故障が予防され、白地の汚染が低減される、迅速処理性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に感色性の異なる少なくとも3層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層中のハロゲン化銀乳剤が下記一般式(1)で表わされる分光増感色素の少なくとも1種を含む塩化銀含有率9.5モル%以上のハロゲン化銀乳剤からなり、かつ、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の写真構成層における親水性バインダー量が 3.0 g/m^2 以上 6.0 g/m^2 以下で、カルシウム量が 6.0 mg/m^2 以下であるハロゲン化銀カラー写真感光材料、及び該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像時間2.0秒以下で処理することを特徴とする画像形成方法。

【化1】

一般式(1)



(式中、Z₁およびZ₂は各々独立に硫黄原子、セレン原子または酸素原子を表わす。V₁およびV₂は1価の置換基を表わす。ただし、V₁およびV₂は芳香族基でなく、また、隣接する2つ以上で互いに縮合して縮環を形成することはない。R₁、R₂は各々独立にアルキル基を表わし、M₁は電荷均衡対イオンを表わす。m₁は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わし、n₁およびn₂は0~4の整数を表わす。)

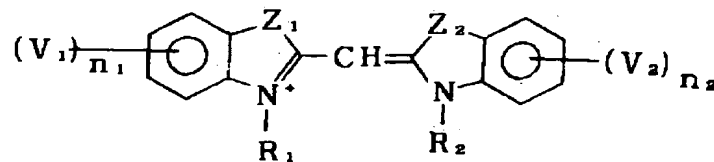
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に感色性の異なる少なくとも3層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層中のハロゲン化銀乳剤が下記一般式(I)で表わされる分光増感色素の少なくとも1種を含む塩化銀含有 *

一般式 (I)



$M_1 \quad m_1$

(式中、 Z_1 および Z_2 は各々独立に硫黄原子、セレン原子または酸素原子を表わす。 V_1 および V_2 は1価の置換基を表わす。ただし、 V_1 および V_2 は芳香族基でなく、また、隣接する2つ以上で互いに縮合して縮環を形成することはない。 R_1 、 R_2 は各々独立にアルキル基を表わし、 M_1 は電荷均衡対イオンを表わす。 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わし、 n_1 および n_2 は0~4の整数を表わす。)

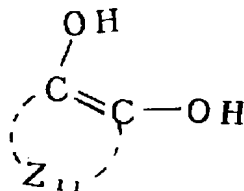
【請求項2】 写真構成層からなる被膜のpHが4.0~6.5であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 分子量330以下の酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項4】 酸化防止剤が下記一般式(II)で表わされることを特徴とする請求項3記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化2】

一般式 (II)



(式中、 Z_{11} は炭素環または複素環を完成するのに必要な原子群を表わし、さらに置換基によって置換されていてもよい。)

【請求項5】 塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀乳剤が、該ハロゲン化銀1モルあたり0.01~1モル%の沃化銀を含むことを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

* 率95モル%以上のハロゲン化銀乳剤からなり、かつ、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の写真構成層における親水性バインダー量が 3.0 g/m^2 以上 6.0 g/m^2 以下で、カルシウム量が 6.0 mg/m^2 以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

【請求項6】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後に現像処理する画像形成方法において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が請求項1~5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項7】 請求項1~5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像時間20秒以下で処理することを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は迅速処理性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法に関するものである。さらに詳しくは本発明は、処理後の分光増感色素の残留による白地汚染が低減され、かつ分光増感色素の凝集物の発生による面状故障の発生が低減され、さらには未使用状態での感光材料の保存時の被り上昇が防止されたハロゲン化銀カラー写真感光材料、及びこの感光材料を用いたカラー画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、写真処理サービスの分野においては、ユーザーに対するサービス向上の一環として、又、生産性の向上の手段として、迅速に処理できる高画質な感光材料が望まれている。現在は、高塩化銀乳剤を含有する感光材料を発色現像時間45秒で処理し、トータル処理時間4分を切るものが通常に使われている(例えば富士写真フイルム(株)製カラー処理CP45X等)。しかしながら他のカラー方式(例えば静電転写方式、熱転写方式、インクジェット方式)のトータル処理時間と比べれば未だ満足 of いくレベルとは言い難く、トータル処理時間が1分を切るレベルの超迅速処理が望まれている。上記超迅速処理を達成するために、処理液及び感光

材料の2面から様々な研究がなされている。感光材料の設計の観点からは、塗設する親水性バインダーの量を低減することが、迅速処理を実現する上でのいくつかの局面において有利となることは当業界で知られている。特開平3-21947号においては、塗布する親水性コロイドの量に制限を設けることによって、感光材料の初期の膨潤速度を上げることができ、現像時に必要となる現像主薬やアルカリの浸透を促進できること、あるいは水洗浴中に持ち込まれる残存主薬等の量が低減可能なために水洗工程が有利であること等が述べられている。

【0003】しかしながらこのような感光材料を用いた場合においても、前述した様な超迅速処理を適用しようとする、感光材料からの溶出物等の処理工程での洗い出しが十分とは言えず、特に青感性色素が残留して白地を汚染することにより画質を損なうという、いわゆる残色の問題の解決が不十分であった。特開平3-138646号には、やはり感光材料のバインダー塗布量を規定した感光材料に特定の構造の蛍光増白剤を含有させることにより、カラー現像液の補充量が低減された処理においても白地の劣化が抑制できることが開示されている。しかしながらこの感光材料においても、超迅速処理を施した場合の残色レベルは十分とはいえず、また紫外光の少ない屋内等での観賞においては蛍光増白剤の発光が弱められることで白地の着色がより目立つという問題を抱えており、より一層の改良が望まれていた。

【0004】上述した様な分光増感色素による残色の問題は、分光増感色素の構造によりそのレベルが変化し得ることが知られており、適切な構造を有する分光増感色素を選択することによって残色の低減が可能であることが特開平6-230501号等において開示されている。本発明者らは上述の超迅速処理適性を有し、さらに残色の問題を解決した感光材料を開発することを意図し、超迅速処理を達成するのに有利と思われた、塗布ゼラチン量を低減し、かつ残色の低減にとって好ましい青感性色素を用いた感光材料の検討を行った。

【0005】検討の結果、確かに超迅速処理性に優れ残色の低減がはかれるものの、これらの感光材料は重大な欠陥を有しており、とても実用に耐えるものではないということが判明した。即ち、塗布バインダー量を低減し、なおかつ残色にとって好ましいとされる色素を用いたことにより、これらの増感色素の凝集物が塗布後の感光材料に発生し、面状を損なうという全く予想外の問題が生じることが分かった。したがって従来技術の範囲においては、超迅速処理適性を有し、さらに分光増感色素の処理後の残留による白地の汚染が解決された、実用に

耐えうる感光材料を得ることは困難であった。一方、迅速処理に適した塩化銀含有率の高いハロゲン化銀粒子は被りやすいことが知られており、製造直後および未使用で保存された状態の感光材料の被りを低減するための様々な工夫がこれまでもなされてきている。分光増感色素の残留を低減すると同時に、感光材料の、特に保存中の被りを低減することが、感光材料の白地を改良する上で重要となるが、これらを同時に十分満足しうる技術の開発が望まれていた。

10 【0006】特開平1-303438号には、感光材料中のカルシウム含量を制限することにより、処理液中の浮遊物やタールの発生が防止できることが開示されている。また、特開平3-29943号、特開平3-55538号には感光材料中のカルシウム含量をあるレベル以上に設定することで、感光材料の保存中の被りが抑制できることが開示されている。しかし、これらには前述したような、親水性バインダーの塗布量を低減した感光材料において特異的に生じる塗布時の色素の析出物に対する効果について何ら記載がない。

20 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は第1に、処理後の面状故障が予防され、白地の汚染が低減される、迅速処理性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することを目的とする。本発明は第2に、上記の面状故障及び白地汚染の防止に加えて、保存による被り上昇を低減しうるハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することを目的とする。本発明は第3に、超迅速処理によっても面状故障や白地汚染の防止された高品質の画像の得られるカラー画像形成方法を提供することを目的とする。

30 【0008】

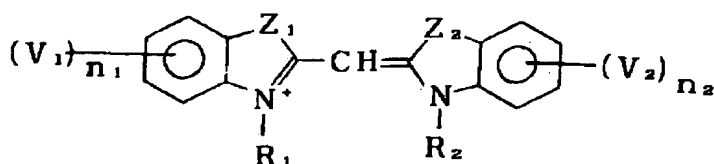
【課題を解決する手段】上記課題は以下の発明により達成された。

(1) 支持体上に感色性の異なる少なくとも3層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層中のハロゲン化銀乳剤が下記一般式(1)で表わされる分光増感色素の少なくとも1種を含む塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀乳剤からなり、かつ、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の写真構成層における親水性バインダー量が 3.0 g/m^2 以上 6.0 g/m^2 以下で、カルシウム量が 6.0 mg/m^2 以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

40 【0009】

【化3】

一般式 (I)



M_1, m_1

【0010】(式中、 Z_1 および Z_2 は各々独立に硫黄原子、セレン原子または酸素原子を表わす。 V_1 および V_2 は1価の置換基を表わす。ただし、 V_1 および V_2 は芳香族基でなく、また、隣接する2つ以上で互いに縮合して縮環を形成することはない。 R_1 、 R_2 は各々独立にアルキル基を表わし、 M_1 は電荷均衡対イオンを表わす。 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わし、 n_1 および n_2 は0~4の整数を表わす。)

(2) 写真構成層からなる被膜のpHが4.0~6.5であることを特徴とする(1)項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

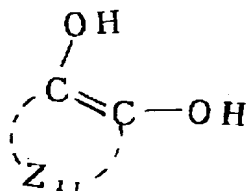
(3) 分子量330以下の酸化防止剤を含有することを特徴とする(1)又は(2)項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 酸化防止剤が下記一般式(II)で表わされることを特徴とする(3)項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】

【化4】

一般式 (II)



【0012】(式中、 Z_{11} は炭素環または複素環を完成するのに必要な原子群を表わし、さらに置換基によって置換されていてもよい。)

(5) 塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀乳剤が、該ハロゲン化銀1モルあたり0.01~1モル%の沃化銀を含むことを特徴とする(1)~(4)項のいずれか1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(6) ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後に現像処理する画像形成方法において、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が(1)~(5)項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴と

するカラー画像形成方法。

(7) (1)~(5)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像時間20秒以下で処理することを特徴とするカラー画像形成方法。

【0013】

【発明の実施の形態】

【0014】まず、一般式(I)で表される本発明の分光増感色素について詳細に説明する。一般式(I)において、 Z_1 および Z_2 は硫黄原子、セレン原子または酸素原子を表す。好ましくは Z_1 および Z_2 の少なくとも一つは硫黄原子である。

【0015】 V_1 及び V_2 は一価の置換基を表す。但し、 V_1 及び V_2 はアリール基ではなく、また、隣接する2つで互いに結合して縮合環を形成することはない。 n_1 及び n_2 は、0~4の整数を表す。 R_1 及び R_2 はアルキル基を表わす。 M_1 は電荷均衡対イオンを表し、 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表す。

【0016】以下に本発明に使用する化合物について詳細に説明する。 Z_1 及び Z_2 は、硫黄原子、セレン原子又は酸素原子を表す。好ましくは、 Z_1 及び Z_2 のうち少なくとも一つは硫黄原子である場合である。さらに好ましくは、 Z_1 及び Z_2 とも硫黄原子である場合である。

【0017】 V_1 及び V_2 としては、芳香族基や、隣接する2つで互いに縮合して縮合環を形成するものでなければ、いかなる一価の置換基でも良い。一価の置換基をVとすると、例えば、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、ヨ素、フッ素)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、炭素数1から10、好ましくは炭素数2から8、さらに好ましくは炭素数2から5のカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、モルホリノカルボニル)、炭素数0から10、好ましくは炭素数2から8、さらに好ましくは炭素数2から5のスルファモイル基(例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル)、ニトロ基、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-フェニルエトキシ)

【0018】炭素数1から20、好ましくは炭素数2か

ら12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシル基（例えばアセチル、ベンゾイル、トリクロロアセチル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ）、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ）、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルホニル基（例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、ベンゼンスルホニルなど）、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルフィニル基（例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルホニルアミノ基（例えばメタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノなど）、

【0019】アミノ基、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8の置換アミノ基（例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ）、炭素数0から15、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数3から6のアンモニウム基（例えばトリメチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基）、炭素数0から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のヒドラジノ基（例えばトリメチルヒドラジノ基）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のウレイド基（例えばウレイド基、N、N-ジメチルウレイド基）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のイミド基（例えばスクシンイミド基）、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8のアルキルまたはアリールチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、カルボキシエチルチオ、スルホブチルチオなど）、炭素数2から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、

【0020】炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル）、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の置換アルキル基（ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、また、ここでは好ましくは炭素数2から18、さらに好ましくは炭素数3から10、特に好ましくは炭素数3から5の不飽和炭化水素基（例えばビニル基、エチニル基、1-シクロヘキセニル基）も置換アルキル基に含まれることにする。）、

【0021】炭素数1から20、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から6の置換されても良いヘテロ環基（例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフリル）が挙げられる。さらに、これらの置換基上にさらにVが置換していても良い。

【0022】 V_1 及び V_2 として、好ましいものは上述のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、シアノ基であり、さらに好ましくはアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子であり、特に好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子である。 n_1 及び n_2 は、0、1、2、3又は4であるが、好ましくは0、1、2であり、さらに好ましくは1、2であり、特に好ましくは1である。 n_1 、 n_2 が2以上の時、 V_1 及び V_2 が繰り返されるが同一である必要はない。

【0023】 M_1 は色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中を含められている。典型的な陽イオンとしては水素イオン(H^+)、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン）などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン（例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1,3-ベンゼンスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。また、 CO_2^- 、 SO_3^- は、対イオンとして水素イオンを持つときは CO_2H 、 SO_3H と表記することも可能である。 m_1 は電荷を均衡させるのに必要な数を表し、分子内で塩を形成する場合に0である。好ましくは0~10であり、さらに好ましくは0~4であり、特に好ましくは0又は1である。

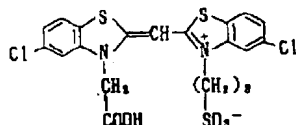
【0024】 R_1 および R_2 はそれぞれアルキル基を表し、例えば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、炭素原子1から18、好ましくは1から

7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基（例えば前述のZ₁などの置換基として挙げたV₁が置換した複素環基が挙げられる。好ましくはアラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル）、不飽和炭化水素基（例えばアリル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアルキル基（例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアルキル基（例えば、2-メトキシエチル、2-（2-メトキシエトキシ）エチル）、アシルオキシアルキル基（例えば2-アセチルオキシエチル）、アシルアルキル基（例えば2-アセチルエチル）、カルバモイルアルキル基（例えば2-モルホリノカルボニルエチル）、スルファモイルアルキル基（例えばN、N-ジメチルカルバモイルメチル）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-〔3-スルホプロポキシ〕エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル）、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基（例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（例えば2-（ピロリジン-2-オン-1-イル）エチル、テトラヒドロフルフリル）、アルキルスルホニルカルバモイルメチル基（例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基））が挙げられる。

【0025】R₁およびR₂のアルキル基として好ましくは、上述のカルボキシアルキル基、スルホアルキル基、無置換アルキル基であり、さらに好ましくはスルホアルキル基である。以下に本発明の一般式（I）の化合物の具体例を示すが、これにより本発明が制限されるわけではない。

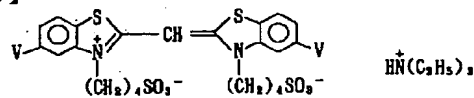
【0026】

I-(3)

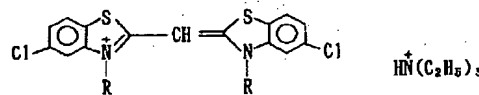


【0028】

* 【化5】



No.	V
I - (1)	Cl
I - (2)	Br
I - (5)	I
I - (6)	F
I - (7)	H
I - (8)	CH ₃
I - (9)	OCH ₃
I - (10)	CO ₂ H
I - (11)	CO ₂ C ₂ H ₅

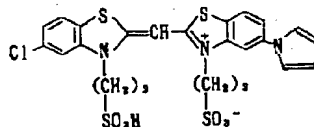


No.	R
I - (12)	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻
I - (13)	(CH ₂) ₂ CH(CH ₂)SO ₃ ⁻
I - (14)	CH ₂ CO ₂ ⁻
I - (15)	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻
I - (16)	(CH ₂) ₂ CO ₂ ⁻
I - (17)	(CH ₂) ₃ OSO ₃ ⁻
I - (18)	(CH ₂) ₂ OSO ₃ ⁻
I - (19)	(CH ₂) ₃ PO ₃ ⁻

【0027】

【化6】

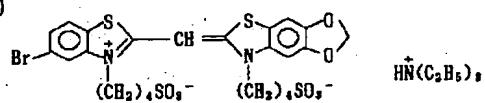
I-(4)



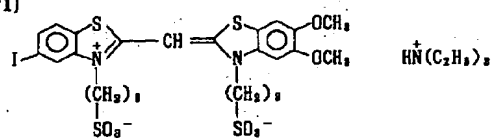
40 【化7】

11

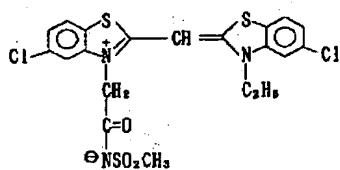
I - (20)



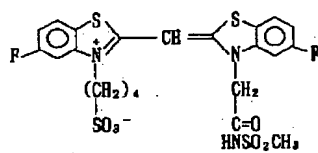
I - (21)



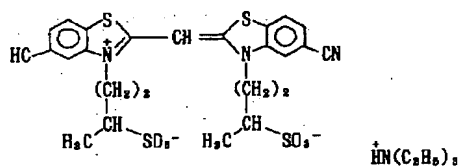
I - (22)



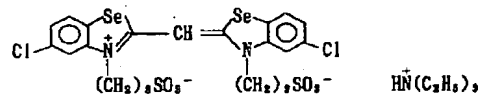
I - (23)



I - (24)



I - (25)

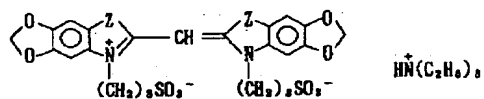
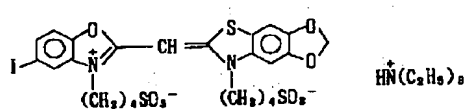


【0029】

30

【化8】

I - (26)



40

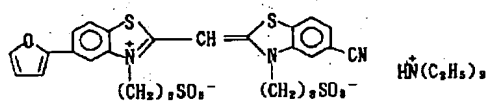
No.	Z
I - (27)	S
I - (28)	O

【0030】

【化9】

I - (29)

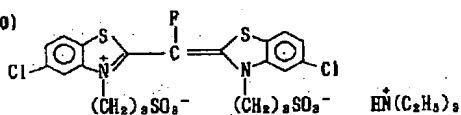
13



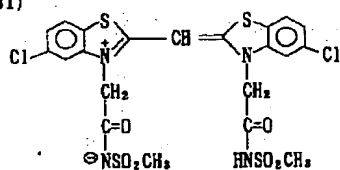
* 【0031】

【化10】

I - (30)

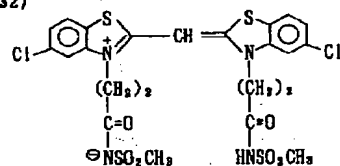


I - (31)



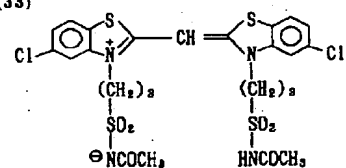
10

I - (32)



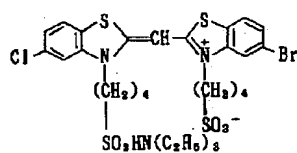
20

I - (33)

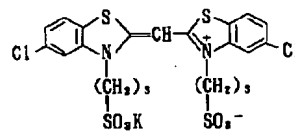


*

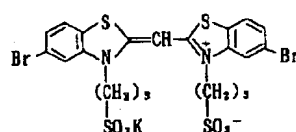
I - (34)



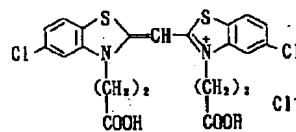
I - (35)



I - (36)

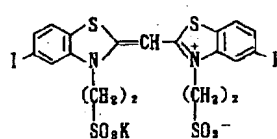


I - (37)

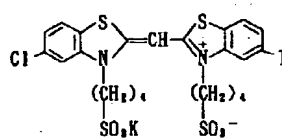


【0032】

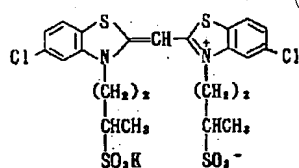
【化11】

15
I - (38)

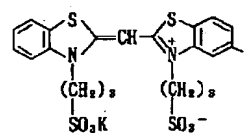
I - (39)



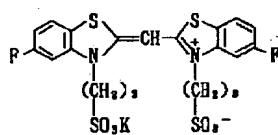
I - (40)



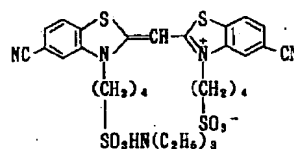
I - (41)



I - (42)



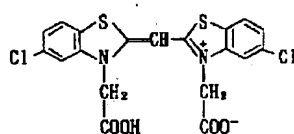
I - (43)



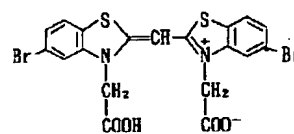
【0033】

* * 【化12】

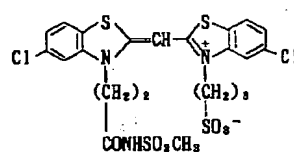
I - (44)



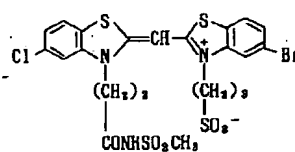
I - (45)



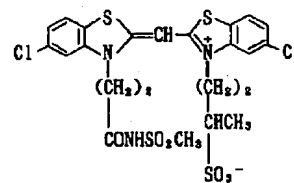
I - (46)



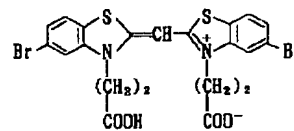
I - (47)



I - (48)

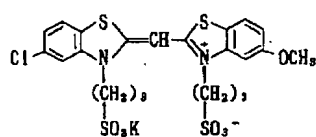


I - (49)

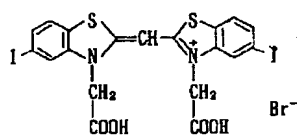


【0034】

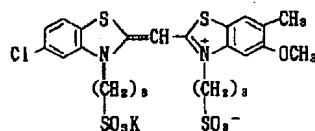
【化13】

17
I - (50)

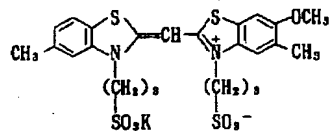
I - (51)



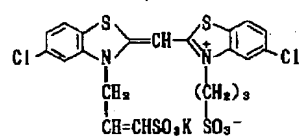
I - (52)



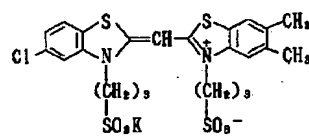
I - (53)



I - (54)



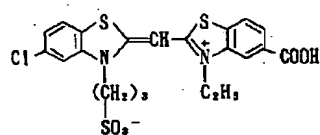
I - (55)



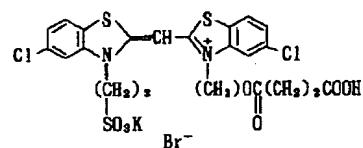
【0035】

* * 【化14】

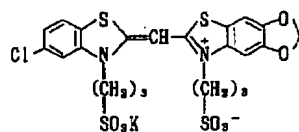
I - (56)



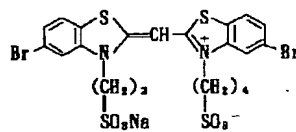
I - (57)



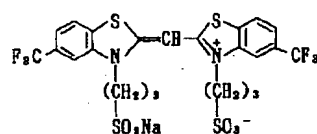
I - (58)



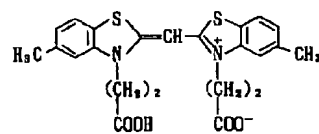
I - (59)



I - (60)

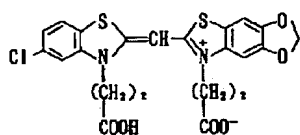


I - (61)

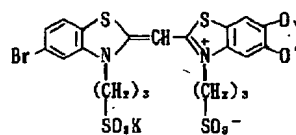


【0036】

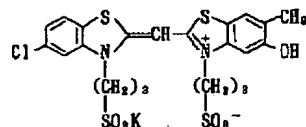
【化15】

19
I - (62)

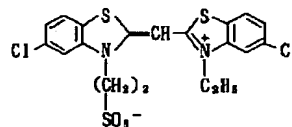
I - (63)



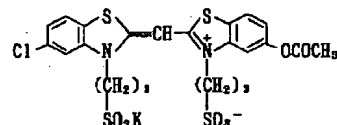
I - (64)



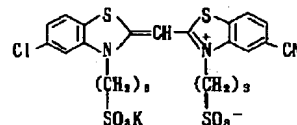
I - (65)



I - (66)



I - (67)



【0037】本発明の一般式(1)で表される化合物は、エフ・エム・ハーマー(F. M. Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D. M. Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977年刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0038】本発明に用いる増感色素をハロゲン化銀中に含有せしめるには、増感色素を乳剤中に直接分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して添加してもよい。また、米国特許第

3, 469, 987号明細書等に記載のごとき、色素を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号等に記載のごとき、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、米国特許第3, 822, 135号、米国特許第4, 006, 025号明細書等に記載のごとき、界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中へ添加する方法、特開昭53-102733号、特開昭58-105141号に記載のごとき、親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法等を用いることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。本発明に用いる色素を本発明のハロゲン化銀中に含有せしめるより好ましい方法は、該色素を水または親水性コロイド中に溶解した水溶液か、25℃で溶解度が 1.5×10^{-2} モル/リットル以下の色素の場合は、水または親水性コロイド中に $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子として分散させ、その分散物として添加する方法である。水溶性有機溶剤もしくは水溶性有機溶剤水溶液に溶解あるいは分散して添加する方法も好ましく用いられるが、添加する有機溶剤量は、調製するハロゲン化銀乳剤量の5容量%以下にするのがより好ましい。更にまた、本発明に用いる色素の25℃での溶解度が 5×10^{-4} モル/リットル以上である場合にはこれらのシアニン色素を微粉碎した個体のままでハロゲン化銀乳剤に直接添加する方法も好ましい。

【0039】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲ

ン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製の如何なる工程中であってもよい。例えば、米国特許第2,735,766号、米国特許第3,628,960号、米国特許第4,183,756号、米国特許第4,225,666号、特開昭58-184142号、特開昭60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び／または脱塩後から化学熟成の開始前迄の時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前なら如何なる時期、工程に於いて添加されても良いが、交換吸着した晶相制御剤を系外へ除去するために、脱塩工程前であることが好ましい。また、米国特許第4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば、同一工程中、または粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどの異種工程に分割して添加しても良く、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されても良い。また、短時間で所定量を添加しても良いし、長時間、例えば、粒子形成工程中の核形成後から粒子形成完了迄や化学熟成工程の大半などにわたって任意の工程に於いて連続的に添加しても良い。かかる場合の添加速度は等速流量でも、流量を加速したり、減速しても良い。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する温度に特に制限はないが、通常は35℃～70℃であり、添加温度と熟成温度とを変更してもよい。45℃以下で添加した後、温度を上げ、熟成する方法はより好ましい。

【0040】本発明に用いる色素の総添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $5.5 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-2}$ モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが0.2～2.0 μm の場合には、ハロゲン化銀粒子の表面積1 m^2 当たり、 $4.0 \times 10^{-7} \sim 6.5 \times 10^{-6}$ モルの添加量が好ましく、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 4.2 \times 10^{-6}$ モルの添加量がより好ましい。

【0041】本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料には、親水性バインダーとしてゼラチンを用いるが、必要に応じて他のゼラチン、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外のタンパク質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等の親水性コロイドもゼラチンと併せて用いることができる。本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるゼラチンは、石灰処理ゼラチンであっても、酸処理ゼラチンであってもよく、又、牛骨、牛皮、豚皮などのいずれを原料として製造されたゼラチンでもよいが、好ましく

は牛骨、豚皮を原料とした石灰処理ゼラチンである。本発明において、支持体よりハロゲン化銀乳剤層を塗設した側にある支持体から最も近いハロゲン化銀乳剤層から支持体から最も離れた親水性コロイド層までの感光性ハロゲン化銀乳剤層及び非感光性親水性コロイド層中に含有される親水性バインダーの総量は、迅速処理適性の観点から、 3.0 g/m^2 以上 6.0 g/m^2 以下であり、更に好ましくは、 3.0 g/m^2 以上 5.8 g/m^2 以下、最も好ましくは 4.0 g/m^2 以上 5.5 g/m^2 以下である。親水性バインダー量が少ないと、特に発色現象と水洗工程の迅速化に有効である。

【0042】本発明において支持体から最も離れたハロゲン化銀乳剤層とは、その層に含まれるハロゲン化銀乳剤が現像されてカプラーとの反応により色素形成に実質的に寄与する様なハロゲン化銀乳剤を含有する層を指す。したがって、実質的に感度を持たない微粒子乳剤やコロイド銀のみが含有されカプラーを含有しない層は該当しない。

【0043】本発明においては、イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層における〔親水性バインダー量／ハロゲン化銀乳剤厚〕比は1.50以上であることが好ましい。以後、本明細書においてこの比率を〔B/A g X〕比と言う。ここで、親水性バインダー量とは、該ハロゲン化銀乳剤層の1 m^2 当りの親水性バインダー量 (g/m^2) を言う。親水性バインダー量を比重で除すると厚さを表し、本発明における親水性バインダー量とは厚さに比例した量であることが判る。一方、ハロゲン化銀乳剤厚とは、該ハロゲン化銀乳剤層において支持体と垂直方向にハロゲン化銀乳剤粒子の占める厚みを言う。本発明においては、ハロゲン化銀乳剤層が理想的に塗布されているとして、立方体粒子の場合には立方体の辺長 [μm] を、平板状粒子の場合には主平面に垂直方向の厚み [μm] をハロゲン化銀乳剤厚とする。また異なるサイズのハロゲン化銀乳剤粒子を混合して使用する場合には、それぞれの粒子の重量平均をハロゲン化銀乳剤厚とする。

【0044】本発明における〔B/A g X〕比は、上記定義より明らかな様に、その比が大きくなると乳剤層中における乳剤厚が相対的に小さくなることが判る。本発明においては圧力かぶり筋の抑制及び処理混色低減の観点から〔B/A g X〕比は1.50以上が好ましく、より好ましくは1.70以上、更に好ましくは1.90以上、最も好ましくは6.0以上である。

【0045】本発明でイエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層において、親水性バインダー量は好ましくは 1.35 g/m^2 以下、更に好ましくは 1.25 g/m^2 以下、最も好ましくは 1.20 g/m^2 以下 0.60 g/m^2 以上である。またハロゲン化銀乳剤厚は、立方体粒子を用いるときは好ましくは0.80 μm 以下、更に好ましくは0.75 μm 以下、最も好ましくは0.

70 μm 以下0.30 μm 以上であり、平板状粒子を用いる場合には0.30 μm 以下が好ましく、更に好ましくは0.20 μm 以下、最も好ましくは0.15 μm 以下0.05 μm 以上である。平板状粒子のアスペクト比は2~10が好ましく、更に好ましくは3~8である。また、ハロゲン化銀乳剤は感度や階調その他の写真性能を制御するためには、大きさと形状の異なるものを混合することが好ましい。

【0046】本発明に用いることのできるハロゲン化銀乳剤としては、発色現像の迅速化の観点から、塩化銀含有率95モル%以上の塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、又は塩沃臭化銀を用いるのが好ましい。

【0047】より好ましくは、本発明におけるハロゲン化銀粒子は、その体積において50%以上よりも外側の表面部位に該粒子の全ハロゲン化銀1モルあたり少なくとも0.1モル%の沃化銀を含む沃化銀含有相を有する場合である。ここでいう沃化銀含有相とは、粒子内の他の領域に対してその相における沃化銀の局所含有率が相対的に高い領域を意味する。沃化銀含有相の相内における局所的な沃化銀含有率は特に制限はないが、好ましくは相内のハロゲン化銀の0.2モル~100モル%の範囲であり、より好ましくは0.4モル%~13モル%であり、さらに好ましくは1モル%~5モル%である。沃化銀含有相における沃化銀以外のハロゲン組成は塩化銀または臭化銀からなるが、臭化銀に対する塩化銀の比率が90%以上であることが好ましい。

【0048】沃化銀含有相における局所的な沃化銀含有率が均一であることが、外部からの圧力による減感筋の発生等を避ける上で望ましい。また、沃化銀含有相は、その外側に沃化銀を含まない層を有さず、粒子の中心から体積において50%以上の外側に位置する均一な沃塩化銀または沃塩臭化銀からなるシェル構造を成していることが望ましい。沃化銀含有相の外側にさらに沃化銀を含まない層を有する場合には、その沃化銀を含まない層の厚みは0.002 μm 以下である。沃化銀含有相の体積が粒子体積に占める割合は50%未満であるが、好ましくは20%未満であり、さらに好ましくは10%未満である。沃化銀含有相の局所的な沃化銀含有率を維持したまま沃化銀含有相の体積比率を下げることは、本発明の効果を持続したまま、用いる沃化物の総量を低減することができ、迅速処理性等の観点から好ましい。しかしながら、極端に沃化銀含有相の体積比率を下げる場合は、沃化銀含有相の形成状態の粒子間分布の影響が増大する恐れがあり、注意が必要である。本発明における沃化銀の総量は、ハロゲン化銀粒子1モル当り1モル%を超えないことが望ましい。また、沃化銀含有率の粒子間分布は狭い程望ましく、沃化銀含有率の粒子間の変動係数は20%以下であることが望ましい。沃化銀含有相の形成は、高塩化銀粒子形成時における反応容器内に、可溶性銀塩と同時に沃化物イオンを含む可溶性ハロゲン塩を同時混

合法によって添加することによって好ましく行われる。あるいは、予め調整した沃化銀を含有する微粒子乳剤を、単独あるいは可溶性銀塩および/または可溶性ハロゲン塩の添加と同時に添加することによっても好ましく形成可能である。予め調製した微粒子乳剤を添加することによって沃化銀含有相を形成する場合においては、その微粒子乳剤中のハロゲン化銀粒子が双晶面を持たないことが好ましい。また、沃化銀含有相の粒子間均一性を高める観点から、特公平1-285942号に記載のような、ヨード徐放化合物を好ましく用いることもできる。

【0049】本発明におけるハロゲン化銀粒子は、さらに臭化銀含有率において少なくとも10モル%を超える局在相を有することが好ましい。このような臭化銀含有率の高い局在相の配置は圧力性、処理液依存性等の観点から、粒子表面近傍にあることが望ましい。ここで粒子表面近傍とは、最表面から測って、用いるハロゲン化銀粒子の粒子体積の1/5以内の位置のことである。最表面から測って、用いるハロゲン化銀粒子の粒子体積の1/10以内の位置であることが好ましい。臭化銀含有相の最も好ましい配置は、立方体、14面体、(100)主平面を有する平板状粒子、あるいはコーナーに(111)面を有する(100)主平面を有する平板状粒子のコーナー部に、臭化銀含有率において少なくとも10モル%を超える局在相がエピタキシャル成長したものである。臭化銀含有率の高い局在相の臭化銀含有率は10モル%を超えることが好ましいが、臭化銀含有率が高すぎると感光材料に圧力が加えられたときに減感を引き起こしたり、処理液の組成の変動によって感度、階調が大きく変動してしまうなどの写真感光材料にとって好ましくない特性が付与されてしまう場合がある。臭化銀含有率が高い局在相の臭化銀含有率は、これらの点を考慮に入れて、10~60モル%の範囲が好ましく、20~50モル%の範囲が最も好ましい。

【0050】臭化銀含有率の高い局在相は、本発明の乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1%から10%の銀から構成されていることが好ましく、0.5%から5%の銀から構成されていることがさらに好ましい。このような臭化銀含有率の高い局在相を形成するには様々な方法を用いることができる。例えば、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を片側混合法あるいは同時混合法で反応させて局在相を形成することができる。さらに、既に形成されているハロゲン化銀粒子を、より溶解度積の低いハロゲン化銀に変換するコンバージョン法を用いても形成することができる。例えば、立方体、14面体、(100)主平面を有する平板状粒子、コーナー部に(111)面を持つ(100)主平面を有する平板状のハロゲン化銀宿主粒子に水溶性臭化物溶液を添加するか、あるいは前記ハロゲン化銀宿主粒子よりも粒径が小さく、しかも臭化銀含有率が高い臭化銀、

塩臭化銀、沃臭化銀、あるいは沃塩臭化銀微粒子乳剤を混合した後、熟成することによって臭化銀含有率の高い局在相を形成することができる。

【0051】上記の沃化銀含有相および臭化銀局在相と、ハロゲン組成において異なるその他の相との界面は、明確な相境界を有していても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であっても良く、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであっても良い。沃化銀含有相における沃化銀含有率および臭化銀局在相における臭化銀含有率は、X線回折法（例えば、「日本化学会編、新実験化学講座6、構造解析」丸善、に記載されている。）等を用いて分析することができる。本発明のハロゲン化銀粒子にイリジウム化合物を含有させる場合、その少なくとも50%を上記臭化銀局在相の沈積時に存在させることが好ましく、さらに好ましくは80%以上のイリジウム化合物を臭化銀局在相の沈積時に存在させることが好ましい。予めイリジウム化合物を含有させた臭化銀微粒子乳剤を添加することによって臭化銀局在相を形成することは、本発明において特に好ましい。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層（好ましくは全ての層）のハロゲン化銀粒子としては、95モル%以上の塩化銀よりなる沃塩化銀もしくは沃塩臭化銀も好ましい。塩化銀の含有量は好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは98モル%以上である。この乳剤は好ましくは該ハロゲン化銀に対し0.01~1モル%、さらに好ましくは0.02~0.08モル%の沃化銀を含む。本発明においては乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なっても等しくても良いが、粒子間で等しいハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。

【0052】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの）は、0.1 μ m~2 μ mが好ましい。また、それら粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）20%以下、望ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下のいわゆる単分散なものが好ましい。粒子サイズ分布を単分散にすることは、本発明におけるハロゲン化銀粒子の沃化銀含有相、あるいは臭化銀局在相を粒子間で均一に形成する観点からも望ましい。また、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。本発明は、八面体、(111)主平面を有する平板状粒子あるいはさらに高次の結晶面を有する形状の粒子にも適用できるが、本発明におけるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体、(100)主平面を有する平板状あるいはコーナー部に(111)面をもつ(100)主平面を有する平板状であることが好ましい。さらに好ましくは、本発明におけるハロゲン化銀粒子の形

状は、(100)面以外の高次の面を実質的に含まない立方体あるいは平板状粒子である。ここで(100)面以外の高次の面を実質的に含まないとは、ハロゲン化銀粒子の総表面積の95%以上が(100)面からなることを意味する。さらには本発明におけるハロゲン化銀粒子の形状は、(100)面が総表面積の98%以上を占める立方体、あるいは平板状粒子であることが好ましい。本発明におけるハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合、アスペクト比が2以上、さらに好ましくはアスペクト比が5以上の平板状粒子によって総投影面積の50%以上が占められることが好ましい。ここで言うアスペクト比とは、平板状粒子の主平面の面積と等しい面積を有する円の直径を、平板状粒子の主平面間の距離（即ち平板状粒子の厚み）で割った値である。

【0053】本発明に用いる沃塩化銀乳剤もしくは沃塩臭化銀乳剤は、P. Glafkides著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press社刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (Focal Press社刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、及びそれらの組合せなどのいずれの方法を用いても良い。粒子を銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。さらに、(100)主平面を有する平板状粒子は、例えば特開平7-168296号記載の方法を参考に形成可能である。

【0054】本発明のハロゲン化銀粒子の局在相またはその基質には、異種金属イオンまたはその錯イオンを含有させることが好ましい。好ましい金属としては周期律表の第VIII族、第IIb族に属する金属イオンあるいは金属錯体、及び鉛イオン、タリウムイオンの中から選ばれる。主として局在相にはイリジウム、ロジウム、鉄などから選ばれるイオンまたはその錯イオン、また主として基質にはオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄などから選ばれた金属イオンまたはその錯イオンを組合せて用いることができる。また局在相と基質とで金属イオンの種類と濃度をかえて用いることができる。これらの金属

は複数種用いても良い。特に鉄、イリジウム化合物は臭化銀局在相中および／または沃化銀含有相に存在させることが好ましい。特にイリジウム化合物は少なくとも50%が臭化銀局在相に存在することが好ましく、少なくとも80%が臭化銀局在相に存在することがさらに好ましい。本発明におけるイリジウム化合物の使用量は、粒子サイズにもよるが、ハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-9} モル～ 10^{-3} モルであり、好ましくは 5×10^{-8} ～ 1×10^{-5} モルの範囲である。これらの金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中またはその他の水溶液中、あるいはあらかじめ金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形で添加しこの微粒子を溶解させる、等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子の局在相および／またはその他の粒子部分（基質）に含有せしめる。本発明で用いられる金属イオンを乳剤粒子中に含有させるには、粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後のいずれかで行うことができる。これは金属イオンを粒子のどの位置に含有させるかによって変えることができる。

【0055】特開平7-168296号公報の段落番号(0045)～(0067)に記載の化合物やその使用方法に従って化学増感と分光増感を行うことができる。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開平7-168296号公報の段落番号(0060)や特開昭62-215272号公報の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。さらに欧州特許(EP)0447647号に記載された5-アリールアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0056】本発明でいう写真構成層中のカルシウム量は、カルシウムイオン及び水溶性カルシウムのカルシウム分の合計をいう。本発明において、感光材料中の全カルシウム原子の量が 6.0 mg/m^2 以下であることが必要である。感光材料中の全カルシウム原子の定量法はICP(Inductively Coupled Plasma)発光分析法を用いるのが有利である。この分析法は、化学の領域増刊127号(南江堂1980年発行)やV. A. Fassel: Anal. Chem., 46, 1110頁(1974)(表題 Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy)に詳細な記載がある。ハロゲン化銀カラー写真感光材料にバインダーとして用いられているゼラチン中には、通常、例えば原料の骨等から入ってくる相当量のカルシウム塩が含まれている(カルシウム原子に換算して数千ppm程度。

以下本明細書中ではカルシウム量(カルシウム塩量)は、特に断らない限り、カルシウム原子換算とする)。このため、実用化されているカラー写真材料中には、もちろんゼラチン塗布量に依存するが、通常、 15 mg/m^2 以上のカルシウムが含まれている。

【0057】感光材料中のカルシウム含量を規定したものとして、例えば特開昭60-159850号公報に記載があるが、これは特定のマゼンタカプラーの連続処理時の写真性変動に関するものであり、残色を防止するうえで好ましい色素を用い、かつ、親水性バインダー量を低減させたときに予想外に生ずる色素の凝集物の発生を変化させることは、全く予想されない事実であった。本発明において感光材料中のカルシウム量は 6.0 mg/m^2 以下、好ましくは 4.0 mg/m^2 以下、さらに好ましくは 3.0 mg/m^2 以下である。このようにカルシウム量を規定することにより、一般式(I)で表される分光増感色素の凝集物の発生を防止し、面状故障を低減した感光材料とすることができる。

【0058】本発明の態様を実現するには、種々の方法が考えられるが、例えば次のような方法を挙げることができる。

(1) 感光材料製造時にカルシウム含量の少ない原料ゼラチンを用いる。

(2) 感光材料製造時にゼラチン溶液、乳化物、ハロゲン化銀乳剤等、ゼラチンを含む添加物をヌードル、水洗、透析等によりあらかじめ脱塩しておく。

【0059】上記の内、感光材料の製造安定性上(1)の方法が好ましい。ゼラチン中のカルシウム含量を低下させ、いわゆる脱イオンゼラチン(Ca含量 100 ppm 以下)を得るためには、例えば Na^+ 型又は H^+ 型イオン交換樹脂で処理すること、あるいは透析処理すること等があげられるが、いずれの方法によるものでも、カルシウム含量の少ないゼラチンならば本発明に有利に用いることができる。

【0060】感光材料製造時に、ゼラチンはハロゲン化銀乳剤、カプラー等を含む乳化物や単なるバインダーとしてゼラチン溶液等の形で添加される。従ってこれらの添加物の全部又は一部に、カルシウム含量の少ないゼラチンを用いることによって、本発明の感光材料が作成できる。

【0061】本発明に用いられる酸化防止剤は、分子量330以下のものが好ましい。下限は特に限定的でないが、分子量40以上が好ましい。特に好ましくは分子量200～330のものである。

【0062】更に本発明に用いられる酸化防止剤は、好ましくは酸化電位 Eox が $\text{Eox} \leq 1.5 \text{ (V)}$ である化合物である。より好ましくは $\text{Eox} \leq 1.2 \text{ (V)}$ である。更に好ましくは $0.3 \leq \text{Eox} \leq 0.8 \text{ (V)}$ である。酸化防止剤の酸化電位 Eox は当業者が容易に測定することができる。その方法は、例えば、エイ・スタ

ニエンダ (A. Stanienda) 著論文 “ナトゥールヴィッセンシャフテン” (Naturwissenschaften) 47 巻、353 頁と、512 頁 (1960 年)、ピー・デラヘイ (P. Delahay) 著 “ニュー・インストルメンタル・メソッズ・イン・エレクトロケミストリー” (New Instrumental Methods in Electrochemistry) (1954 年)、インターサイエンス・パブリッシャーズ (Interscience Publishers) 社発刊やエル・マイテス (L. Mites) 著 “ポーラログラフィック・テクニクス” (Polarographic Techniques) 第2版 (1965 年)、インターサイエンス・パブリッシャーズ (Interscience Publisher) 社発刊などに記載されている。上記 E_{ox} の値は、その化合物がポルトアンメトリーにおいて陽極でその電子を引き抜かれる電位を意味し、そして、それは化合物の基底状態における最高被占電子エネルギーレベルと一次的に関連する。

【0063】本発明における E_{ox} は、以下に記す条件 20 におけるポーラログラフの半波電位より求めた値である。即ち、酸化防止剤の溶媒としてはアセトニトリル、支持電解液として 0.1 N 過塩素酸ナトリウムを用い、酸化防止剤の濃度 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ モル/リットル、参照電極には $Ag/AgCl$ 電極を用い、 E_{ox} の測定には回転白金板電極を用いて、25℃において測定した。

【0064】この酸化防止剤は本発明の写真感光材料の

ハロゲン化銀乳剤層中に直接添加して含有せしめるのが最も好ましいが、中間層、保護層、黄色フィルター層、アンチハレーション層等の親水性コロイドをバインダーとする非感光層に添加してもよい。また感光性乳剤層と上記の非感光層の両方に添加しても有効である。この酸化防止剤の添加時期は、感光性乳剤層中に添加する場合、塗布加工までの任意の時期でよいが、好ましくは化学熟成から塗布加工までの時期、さらに好ましくは化学熟成終了後に添加すればよい。また、非感光層に添加して、塗布時に写真構成層全体に拡散させてもよい。

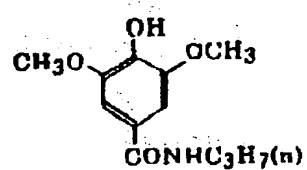
【0065】酸化防止剤は、水又は水と相溶性のある低級アルコール、エステル類もしくはケトン類又はこれらの混合溶媒に溶解したのち添加すればよい。また高沸点溶剤等に溶解後分散添加してもよい。添加量はハロゲン化銀 1 モル当り $10^{-2} \sim 10^{-8}$ モルの範囲が好ましく、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ モルの範囲が特に好ましいが、添加量はハロゲン化銀の種類、酸化防止剤の種類等によって適宜選択すればよい。また非感光性層に含有させる場合は、親水性コロイド 1 g 当り 0.01～50 g の範囲で、さらに好ましくは 0.05～10 g の範囲で、酸化防止剤を含む親水性コロイドの水溶液を塗布することにより良好な結果を得ることができる。また、酸化防止剤は単独で用いてもよいが併用してもよい。

【0066】酸化防止剤の具体例として下記の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

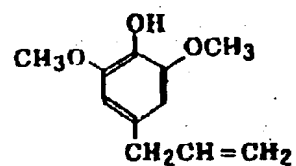
【0067】

【化16】

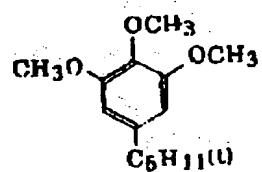
31
(II) - (1)



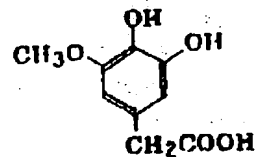
(II) - (2)



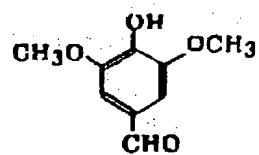
(II) - (3)



(II) - (4)



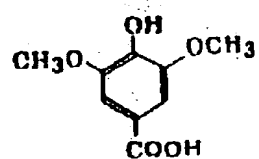
(II) - (5)



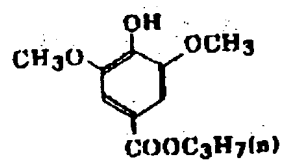
(II) - (6)



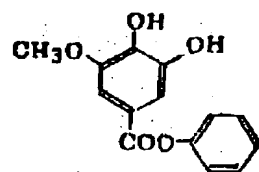
(II) - (7)

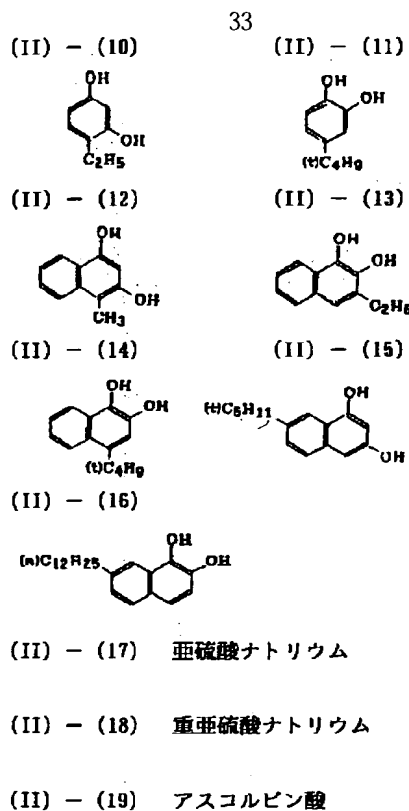


(II) - (8)



(II) - (9)

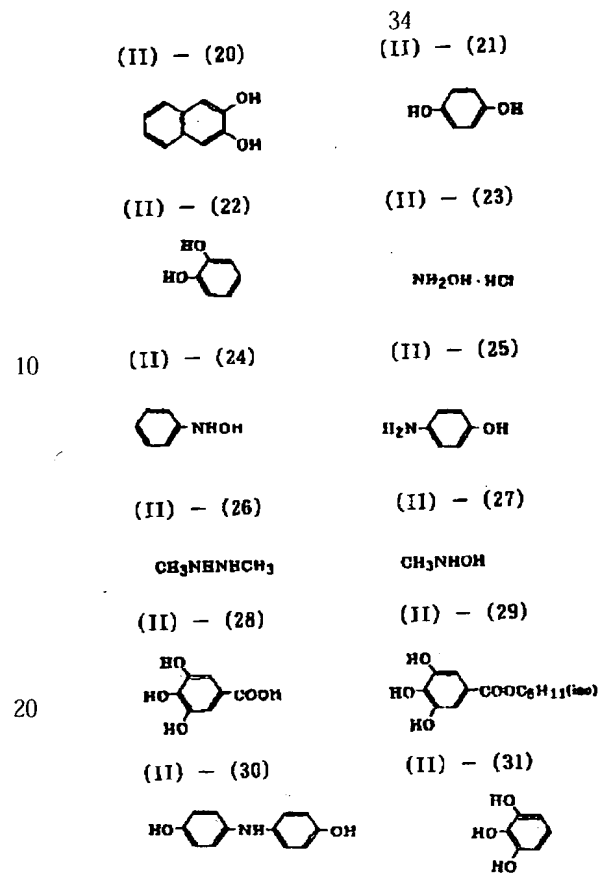




【0069】
【化18】

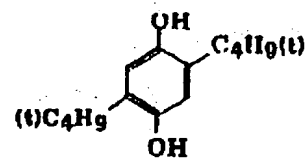
(18)

特開2000-250163

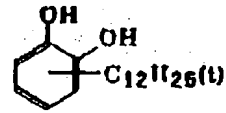


【0070】
【化19】

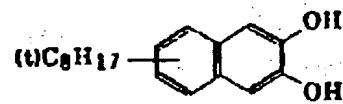
(II) - (32)



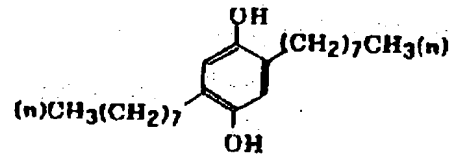
(II) - (33)



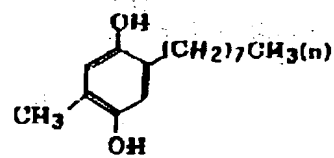
(II) - (34)



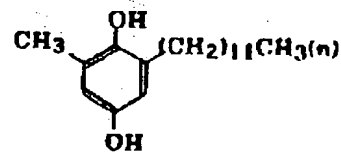
(II) - (35)



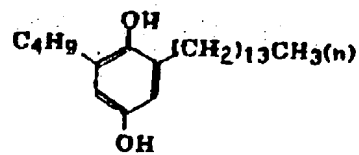
(II) - (36)



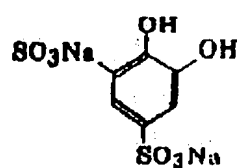
(II) - (37)



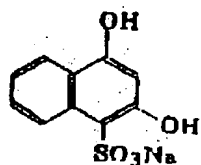
(II) - (38)



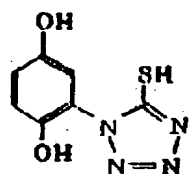
(II) - (39)



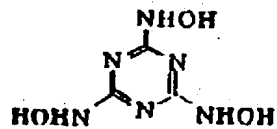
(II) - (41)



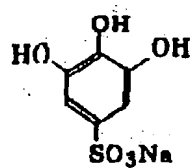
(II) - (43)



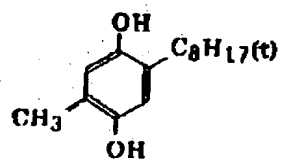
(II) - (45)



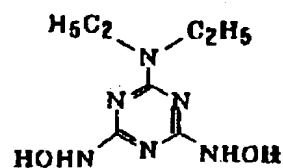
(II) - (40)



(II) - (42)



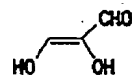
(II) - (44)



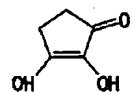
【0072】
【化21】

30

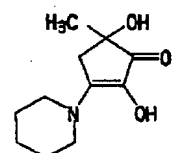
(II) - (46)



(II) - (47)

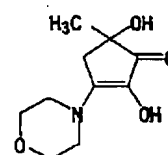


(II) - (48)



40

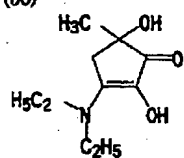
(II) - (49)



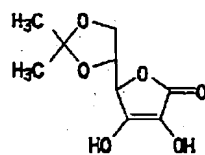
50

【0073】
【化22】

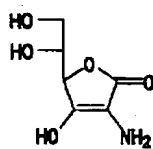
(II)-(50)



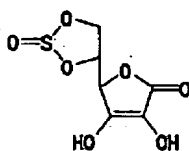
(II)-(51)



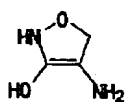
(II)-(52)



(II)-(53)



(II)-(54)



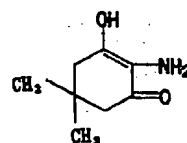
【0074】
【化23】

(21)

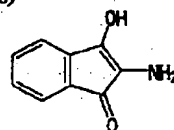
特開2000-250163

40

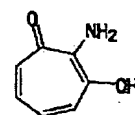
(II)-(55)



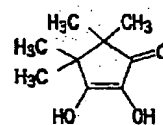
(II)-(56)



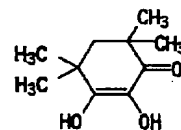
(II)-(57)



(II)-(58)



(II)-(59)



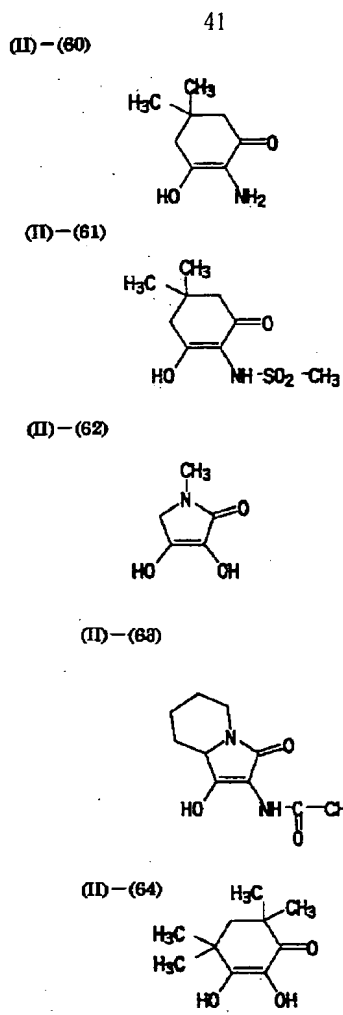
10

20

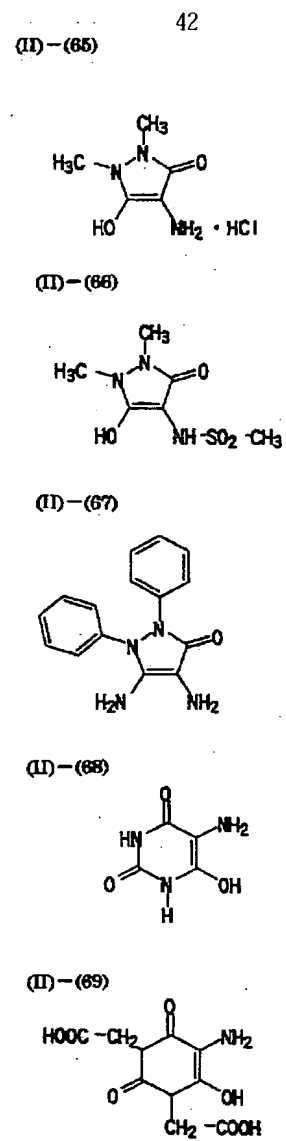
30 【0075】
【化24】

(22)

特開 2000-250163



【0076】
【化25】



10

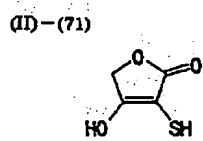
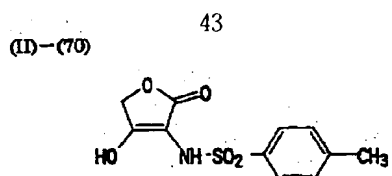
20

30

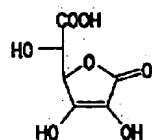
【0077】
【化26】

(23)

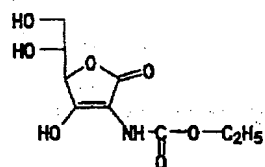
特開2000-250163



(II)-(72)



(II)-(73)



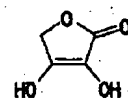
【0078】
【化27】

< 10

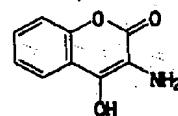
20

30

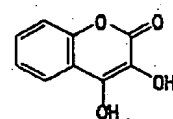
(II)-(74)



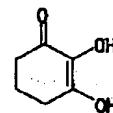
(II)-(75)



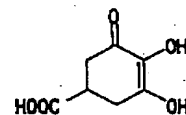
(II)-(76)



(II)-(77)

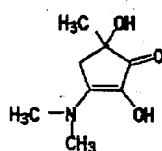


(II)-(78)

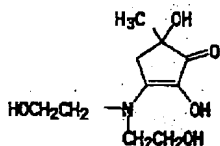


【0079】
【化28】

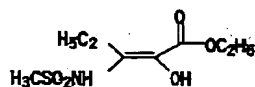
(II)-(79)



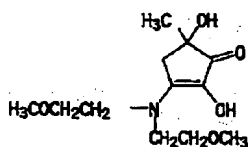
(II)-(80)



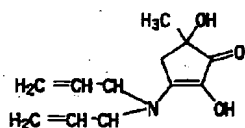
(II)-(81)



(II)-(82)



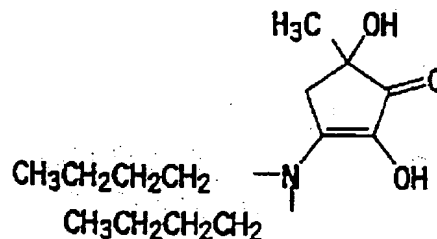
(II)-(83)



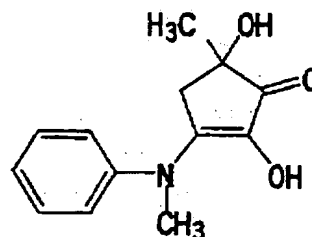
【0080】

【化29】

(II)-(84)



(II)-(85)



【0081】酸化防止剤のうち好ましいものは前記の一般式(II)で表される。式中、Z_nは、炭素環または複素環を形成するに必要な原子群を表わし、炭素環の好ましい具体例としてはベンゼン環とナフタレン環を挙げることができ、また複素環の好ましい具体例としてはヘテロ原子として酸素原子を含む7員環が挙げられる。これらの環に置換しうる置換基の具体例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、スルホン酸基などが挙げられる。

【0082】一般式(II)の化合物の中でも、芳香族炭素環に少なくとも1つのスルホン酸基(スルホン酸塩)をもつ化合物が特に好ましい。酸化防止剤の特に好ましい具体例としては、前記の具体例II-(19)、II-(22)、II-(39)などが挙げられる。また分子量330以下の酸化防止剤としては、一般式(II)で表わされる化合物以外に、以下の(1)、(2)の酸化防止剤も好ましい。

- 40 (1) 2位の置換基の一方がヒドロキシ基、アミノ基及び置換アミノ基から選ばれる基であり、他方が水素原子であって、かつ3位の置換基の一方がヒドロキシ基、アミノ基及び置換アミノ基から選ばれる基であり、他方が水素原子である2-シクロペンテン-1-オン誘導体。
- (2) 2位の置換基の一方がヒドロキシ基、アミノ基及び置換アミノ基から選ばれる基であり、他方が水素原子であって、かつ3位の置換基の一方がヒドロキシ基、アミノ基及び置換アミノ基から選ばれる基であり、他方が水素原子である2-シクロヘキセン-1-オン誘導体。
- 50 (1)及び(2)において、さらに好ましくは、2位が

ヒドロキシ基、3位がアミノ基又は置換アミノ基の化合物である。(1)と(2)の中では(1)が好ましく、この中でも、3位がピロリジン-1-イル、ピペリジン-1-イル又はモルフォリン-1-イルであり、かつ2位がヒドロキシ基のものが最も好ましい。具体的には例示化合物の(II)-(48)、(II)-(49)が挙げられる。

【0083】本発明において、写真構成層中の油溶分とは、処理後に感光材料中に残存する親油成分である。具体的には、カプラー、混色防止剤、紫外線吸収剤、親油性添加剤、親油性ポリマーラテックス、マツト剤、すべり剤等であり、通常親油性微粒子として写真構成層に添加されるものである。従って水溶性染料、硬膜剤、水溶性添加剤、ハロゲン化銀乳剤などは油溶分には該当しない。また、通常親油性微粒子を調製する際に界面活性剤が用いられるが、本発明においては、界面活性剤は油溶分としては扱わない。

【0084】本発明において、好ましい油溶分の総量は 4.5 g/m^2 以下であり、更に好ましくは 4.0 g/m^2 以下、最も好ましくは 3.8 g/m^2 以下 3.0 g/m^2 以上である。

【0085】本発明において、写真構成層中の油溶分の親水性バインダーに対する比率は、任意に設定できる。保護層以外の写真構成層における好ましい比率は重量比で $0.05\sim 1.50$ 、更に好ましくは $0.10\sim 1.40$ 、最も好ましくは $0.20\sim 1.30$ である。各層の比率を最適化することで膜強度や耐傷性、カール特性を調節することが出来る。

【0086】本発明において、写真構成層の膜厚とは、支持体よりも上層の写真構成層の処理前の厚さを表わす。具体的には以下のいずれかの方法により求めることができる。まず第1には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を支持体に対して垂直に切断し、その切断面を電子顕微鏡で観察することで求められる。第2の方法としては、写真構成層中の各成分の塗設量(g/m^2)と比重から膜厚を計算する方法である。例えば、写真用に使用される代表的なゼラチンの比重は 1.34 g/ml 、塩化銀粒子の比重は 5.59 g/ml であり、その他親油的添加剤についても塗布前に測定しておくことで、第2の方法で膜厚を算出することができる。

【0087】本発明において、写真構成層の好ましい膜厚は、 $9.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $8.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $7.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

【0088】本発明においては、イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層の塗設位置に特に制限はないが、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体側から離れた位置に好ましく塗設される。また、発色現象促進、脱銀促

進、増感色素残色低減の観点からは、イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は、支持体から最も離れた位置に塗設されることが好ましい。更に、ブリックス(Blix)退色の低減の観点からはシアン発色性カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアン発色性カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色性層は2層又は3層からなっても良い。例えば、特開平4-75055号、同9-114035号、同10-246940号、米国特許第5,576,159号等に記載の様にハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け発色層とすることも好ましい。

【0089】本発明においてハロゲン化銀乳剤の塗布量は 0.60 g/m^2 以下が好ましく、更に好ましくは 0.55 g/m^2 以下、最も好ましくは 0.50 g/m^2 以下である。

【0090】シアン発色性層及びマゼンタ発色性層に対して用いられるハロゲン化銀乳剤粒子は立方体が好ましく、その辺長は好ましくは $0.50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.40\text{ }\mu\text{m}$ 以下 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。本発明の感光材料の写真構成層からなる被膜のpHは好ましくは $4.0\sim 6.5$ 、さらに好ましくは $5.0\sim 6.3$ である。pHが低すぎたりすると感光材料の、いわゆる生保存による被りの上昇がみられることがあり、被り防止剤の使用が必要になることがあるが、被膜pHを上記のように調整することだけでこの問題が回避できる。このpHの調整は、公知の酸(例えば硫酸、クエン酸など)、アルカリ(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)の溶液の添加によって行うことができる。

【0091】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。本発明で用いられる写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルローストリアセテートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透過フィルム、更には2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDCA)とエチレングリコール(EG)とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層(ラミネート層)の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0092】更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、

ピラゾリン系が用いる事ができる、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。耐水性樹脂層中に含有する蛍光増白剤の具体例としては、例えば、4, 4'-ビス(ベンゾオキサゾリル)スチルベンや4, 4'-ビス(5-メチルベンゾオキサゾリル)スチルベンおよびこれらの混合物などが挙げられる。使用量は、特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005～3重量%であり、更に好ましくは0.001～0.5重量%である。反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または*

表1

要 素	特開平 7-104448 号	特開平 7-77775 号	特開平 7-301895 号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳 剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン 種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤また はカブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメタノール系化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカブラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 同欄18行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカブラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカブラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カブラーの乳化 分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目

【0095】

※ ※ 【表2】

表2

要 素	特開平 7-104448 号	特開平 7-77775 号	特開平 7-301895 号
色像保存性改良 剤(カブリ防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色層)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 89欄12行目
現像液中の保恒 剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0096】本発明において使用されるシアン、マゼンタおよびイエローカブラーとしては、その他、特開昭6

2-215272号の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号の第3頁右上欄

* 第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0093】前記の反射型支持体はハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法(増感剤)、分光増感法(分光増感剤)、シアン、マゼンタ、イエローカブラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤(ステイン防止剤や褪色防止剤)、染料(着色層)、ゼラチン種、感材の層構成や感材の被膜pHなどについては、表1～2の特許公開公報に記載のものが本発明に好ましく適用できる。

【0094】

【表1】

14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目やEP0355、660A2号の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカプラーも有用である。

【0097】本発明に用いる防菌・防黴剤としては特開昭63-271247号に記載のものが有用である。感光材料を構成する写真層に用いられる親水性コロイドとしては、ゼラチンが好ましく、特に鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。

【0098】本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線(CRT)を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0099】感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法(面順次露光)を採っても良く、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0100】本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源(SHG)等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式に好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源(SHG)を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0101】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光光源の波長により任意に設定することができる。

半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。

【0102】本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許公開公報に詳しく記載されている。また本発明の感光材料を処理するには、特開平2-207250号の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許公開公報に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0103】本発明の感光材料を露光後、現像する方式としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬またはその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、特願平7-334190号、同7-334192号、同7-334197号、同7-344396号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0104】また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理(補力処理)する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平8-297354号、特願平7-334202号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗または安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0105】本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液(漂白/定着液)、水洗および安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好まし

くは、リサーチ・ディスクロージャー Item 36544 (1994年9月)第536頁～第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0106】次に、本発明のカラー画像形成方法における現像、脱銀、並びに水洗および/または安定化の処理工程の概要を説明する。

【0107】〔現像〕本発明の現像工程においてに使用
 できる発色現像液としては、特開平3-33847号公
 報の第9頁、左上欄の第6行～第11頁右下欄の第6行
 に記載のものや特開平5-197107号記載のものが
 挙げられる。尚、発色現像工程における発色現像主薬と
 しては、公知の芳香族第一級アミンカラー現像主薬が適
 用でき、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使
 用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,
 N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチ
 ル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4
 -アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエ
 チルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β
 -メトキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N
 -メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-
 アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロ
 ピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル
 -N-(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-
 3-エチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)
 アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-プロピル-N-(3
 -ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-プロ
 ピル-N-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリ
 ン、4-アミノ-3-メチル-N-メチル-N-(4-ヒドロ
 キシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エ
 チル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ
 -3-メチル-N-プロピル-N-(4-ヒドロキシブチ
 ル)アニリン、4-アミノ-3-エチル-N-エチル-N-
 (3-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)アニリン、4-ア
 ミノ-3-メチル-N,N-ビス(4-ヒドロキシブチル)ア
 ニリン、4-アミノ-3-メチル-N,N-ビス(5-ヒドロ
 キシペンチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-
 (5-ヒドロキシペンチル)-N-(4-ヒドロキシブチ
 ル)アニリン、4-アミノ-3-メトキシ-N-エチル-N
 -(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-エ
 トキシ-N,N-ビス(5-ヒドロキシペンチル)アニリ
 ン、4-アミノ-3-プロピル-N-(4-ヒドロキシブチ
 ル)アニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp
 -トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中
 で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-
 ヒドロキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N
 -エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-
 アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブ
 チル)アニリン、及びこれらの塩酸塩、p-トルエン
 スルホン酸塩もしくは硫酸塩が好ましい。これらの化合物

は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0108】欧州特許公開第410450号、特開平4-11255号等に記載のものも好ましく使用することが
 できる。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導
 体と硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホ
 ン酸、p-トルエンスルホン酸等の塩であってもよい。芳
 香族第一級アミン現像主薬の使用量はカラー現像液1リ
 ットル当たり好ましくは0.0002モル～0.2モ
 ル、さらに好ましくは0.001モル～0.1モルであ
 る。

【0109】また、発色現像液には保恒剤として、亜硫
 酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、
 重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫
 酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物を必
 要に応じて添加することができる。

【0110】カラー現像液には、必要により任意の現像
 促進剤を添加できる。現像促進剤としては、米国特許第
 3,813,247号等に表わされるチオエーテル系化
 合物、特開昭52-49829号及び同50-1555
 4号に表されるp-フェニレンジアミン系化合物、特公
 昭44-30074号、等に表わされる4級アンモニウ
 ム塩類、米国特許第2,482,546号、同2,59
 6,926号及研同3,582,346号等に記載のア
 ミン系化合物、米国特許第3,532,501号等に表
 わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニ
 ル-3-ピラゾリドン類、イミダゾール類、等を必要に
 応じて添加することができる。

【0111】その他、カラー現像液中にはカルシウムや
 マグネシウムの沈澱防止剤として、あるいはカラー現像
 液の安定性向上のために、各種キレート剤を用いること
 ができる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリア
 ミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N,N,N-トリ
 メチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,
 N',N'-テトラメチレンホスホン酸、トランスシロ
 ヘキサンジアミン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四
 酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジ
 アミンオルトヒドロキシフェニル酸、2-ホスホノプタ
 ン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチ
 リデン-1,1-ジホスホン酸、N,N'-ビス(2-
 ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-ジ
 酢酸ヒドロキシエチルイミノジ酢酸等が挙げられる。こ
 れらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良
 い。これらのキレート剤の添加量はカラー現像液中の金
 属イオンを封鎖するのに十分な量であれば良い。例えば
 1リットル当り0.1g～10g程度である。

【0112】本発明においては、必要に応じて、任意の
 カブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩
 化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如きアル
 カリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が使用でき
 る。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾ

ール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アダニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。

【0113】本発明においてカラー現像液中に塩素イオンを $3.0 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ モル/リットル含有することが好ましい。特に好ましくは 3.5×10^{-2} モル/リットル $\sim 1.0 \times 10^{-1}$ モル/リットルである。塩素イオン濃度が 1.5×10^{-1} モル/リットルより多いと現像を遅らせるという欠点を有し、迅速で最大濃度が高いという本発明の目的を達成する上で好ましくない。また、 3.0×10^{-2} モル/リットル未満では、カブリを防止する上で好ましくない。本発明において、カラー現像液中に臭素イオンを 0.5×10^{-5} モル/リットル $\sim 1.0 \times 10^{-3}$ モル/リットルを含有することが好ましい。より好ましくは、 $3.0 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル/リットルである。臭素イオン濃度が 1×10^{-3} モル/リットルより多い場合、現像を遅らせ、最大濃度及び感度が低下し、 0.5×10^{-5} モル/リットル未満である場合、カブリを十分に防止することができない。

【0114】ここで塩素イオン及び臭素イオンはカラー現像液中に直接添加されてもよく、現像処理中に感光材料からカラー現像液に溶出させるようにしてもよい。カラー現像液に直接添加される場合、塩素イオン供給物質として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムが挙げられる。また、カラー現像液中に添加されている蛍光増白剤から供給されてもよい。臭素イオンの供給物質として、臭化ナトリウム、臭化カリウム・臭化アンモニウム、臭化リチウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウムが挙げられる。現像処理中に感光材料から溶出する場合、塩素イオンや臭素イオンは共に乳剤から供給されていてもよく、乳剤以外から供給されても良い。

【0115】本発明の現像工程において使用される発色現像液には、実質的にベンジルアルコールを含有しないことが好ましい。ここで実質的に含有しないとは、好ましくは2 ml/リットル以下、更に好ましくは0.5 ml/リットル以下のベンジルアルコール濃度であり、最も好ましくは、ベンジルアルコールを全く含有しないことである。

【0116】本発明に用いられるカラー現像液は、連続処理に伴う写真特性の変動を抑えまた、本発明の効果を達成するために亜硫酸イオンを実質的に含有しないこと（ここで実質的に含有しないとは、亜硫酸イオン濃度 3.0×10^{-3} モル/リットル以下である。）が好ましい。好ましくは亜硫酸イオンを 1.0×10^{-3} モル/リ

ットル以下、最も好ましくは全く含有しないことである。ここで但し、本発明においては、使用液に調液する前に現像主薬が濃縮されている処理剤キットの酸化防止に用いられるごく少量の亜硫酸イオンは除外される。本発明に用いられるカラー現像液は、ヒドロキシルアミンの濃度変動に伴う特性の変動を抑えるために、さらにヒドロキシルアミンを実質的に含有しないこと（ここで実質的に含有しないとは、ヒドロキシルアミン濃度 5.0×10^{-3} モル/リットル以下である。）がより好ましい。最も好ましくはヒドロキシルアミンを全く含有しないことである。

【0117】本発明に使用されるカラー現像液は、好ましくはpH 9 \sim 13、より好ましくは9 \sim 12.5であり、そのカラー現像液には、その他に既知の現像液成分の化合物を含ませることができる。上記pHを保持するためには、各種緩衝材を用いるのが好ましい。

【0118】これらの緩衝材の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。該緩衝剤のカラー現像液への添加量は、0.1 モル/リットル以上であることが好ましく、特に0.1 モル/リットル \sim 0.4 モル/リットルであることが特に好ましい。

【0119】本発明における発色現像液での処理温度は20 \sim 55℃、好ましくは30 \sim 55℃である。処理時間は撮影用感材においては20秒 \sim 5分、好ましくは30秒 \sim 3分20秒である。更に好ましくは1分 \sim 2分30秒であり、プリント用材料においては3 \sim 60秒、好ましくは3 \sim 45秒であり、更に好ましくは5 \sim 25秒である。

【0120】〔脱銀工程〕次に、脱銀処理について説明する。脱銀処理は、漂白処理と定着処理を個別に行ってもよいし、同時に行ってもよい（漂白定着処理）。本発明における脱銀工程の態様は、工程の簡易化および時間の短縮化の目的から漂白定着処理が好ましい。さらに処理の迅速化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、または漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。脱銀工程は一般に漂白工程、漂白定着工程、定着工程を組み合わせで行なわれる。

【0121】漂白能を有する処理液の漂白剤としては、例えば鉄(III)などの多価金属の化合物、過酸類、キノ

ン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、特開平4-121739号、第4ページ右下欄から第5ページ左上欄の1、3-プロピレンジアミン四酢酸鉄錯塩をはじめとする漂白剤、特開平4-73647号に記載のカルバモイル系の漂白剤、特開平4-174432号に記載のヘテロ環を有する漂白剤、N-(2-カルボキシフェニル)イミノ二酢酸第二鉄錯塩をはじめとする欧州特許公開第520457号に記載の漂白剤、エチレンジアミン-N-2-カルボキシフェニル-N, N', N'-三酢酸第二鉄酢酸をはじめとする欧州特許特許公開第530828A1号記載の漂白剤、欧州特許公開第501479号に記載の漂白剤、欧州特許公開第567126号に記載の漂白剤、特開平4-127145号に記載の漂白剤、特開平3-144446号公報の(11)ページに記載のアミノポリカルボン酸第二鉄塩又はその塩を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0122】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例としては、米国特許第3, 893, 858号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。さらに、米国特許第4, 552, 834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。

【0123】本発明による漂白液あるいは漂白定着液には、そのほか漂白促進剤、処理浴槽の腐食を防ぐ腐食防止剤、液のpHを保つための緩衝剤、蛍光増白剤、消泡剤などが必要に応じて添加される。漂白促進剤については、例えば、米国特許第3, 893, 858号明細書、ドイツ特許第1, 290, 821号明細書、英国特許第1, 138, 842号明細書、特開昭53-95630号公報、リサーチ・ディスクロージャー第17129号(1978年7月号)に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物、特開昭50-140129号公報に記載のチアゾリジン誘導体、米国特許第3, 706, 561号明細書に記載のチオ尿素誘導体、特開昭

58-16235号公報に記載の沃化物、ドイツ特許第2, 748, 430号明細書に記載のポリエチレンオキサイド類、特公昭45-8836号公報に記載のポリアミン化合物などを用いることができる。更に、米国特許第4, 552, 834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。特に好ましくは英国特許第1, 138, 842号明細書、特開平2-190856号に記載のようなメルカプト化合物が好ましい。

【0124】漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数(pKa)が2~5.5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸などが好ましい。また、腐食防止剤としては、硝酸塩を用いるのが好ましく、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウムや硝酸カリウムなどが用いられる。その添加量は、0.01~2.0モル/リットル、好ましくは0.05~0.5モル/リットルである。

【0125】近年の地球環境の保全に対する認識の高まりから、環境中に排出される窒素原子を低減させる努力が行なわれている。そのような観点からすると本発明の処理液にも実質上アンモニウムイオンを含まないことが望まれる。尚、本発明において、実質上アンモニウムイオンを含まないとは、アンモニウムイオンの濃度が0.1モル/リットル以下の状態をさし、好ましくは0.08モル/リットル以下、より好ましくは0.01モル/リットル以下、特に好ましくは全く含有しない状態を表わす。アンモニウムイオン濃度を本発明の領域に減少するには、代替りのカチオン種としてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンが好ましく、特にアルカリ金属イオンが好ましく、中でも特にリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが好ましいが、具体的には、漂白剤としての有機酸第二鉄錯体のナトリウム塩やカリウム塩、漂白能を有する処理液中の再ハロゲン化剤としての臭化カリウム、臭化ナトリウムの他、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム等が挙げられる。また、pH調整用使用するアルカリ剤としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等が好ましい。

【0126】本発明の漂白液或いは漂白定着液のpHは2.0~8.0、好ましくは3.0~7.5である。本発明の漂白能を有する処理液は、処理に際し、エアレーションを実施することが写真性能をきわめて安定に保持するので特に好ましい。漂白あるいは漂白定着工程は、30℃~60℃の温度範囲で行えるが、好ましくは35℃~50℃である。

【0127】漂白能を有する処理液で処理された感光材料は、定着または漂白定着処理される。尚、漂白能を有する処理液が漂白定着液である場合には、その後に定着

又は漂白定着処理はあってもなくてもよい。このような、定着液または漂白定着液には同じく特開平3-33847号公報第6頁右下欄第16行～第8頁左上欄第15行に記載のものが好ましい。

【0128】脱銀工程における定着剤としては、一般にチオ硫酸アンモニウムが使用されてきたが、公知の他の定着剤、例えば、メソイオン系化合物、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物、ハイポ等に置き換えてもよい。これらについては、特開昭60-61749号、同60-147735号、同64-21444号、特開平1-201659号、同1-210951号、同2-44355号、米国特許第4,378,424号等に記載されている。例えば、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸グアニジン、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、ジヒドロキシエチルチオエーテル、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオール、イミダゾール等が挙げられる。なかでもチオ硫酸塩やメソイオン類が好ましい。迅速な定着性の観点からはチオ硫酸アンモニウムが好ましいが、前述したように環境問題上、処理液に実質上アンモニウムイオンを含まないようにする観点からはチオ硫酸ナトリウムやメソイオン類が更に好ましい。更には、二種類以上の定着剤を併用する事で、更に迅速な定着を行うこともできる。例えば、チオ硫酸アンモニウムやチオ硫酸ナトリウムに加えて、前記チオシアン酸アンモニウム、イミダゾール、チオ尿素、チオエーテル等を併用するのも好ましく、この場合、第二の定着剤はチオ硫酸アンモニウムやチオ硫酸ナトリウムに対し0.01～100モル%の範囲で添加するのが好ましい。

【0129】定着剤の量は漂白定着液もしくは定着液1リットル当たり0.1～3.0モル、好ましくは0.5～2.0モルである。定着液のpHは定着剤の種類によるが、一般的には3.0～9.0であり、特にチオ硫酸塩を用いる場合には、5.8～8.0が安定な定着性能を得る上で好ましい。

【0130】漂白定着液や定着液には、保恒剤を加え、液の経時安定性を高めることも出来る。チオ硫酸塩を含む漂白定着液あるいは定着液の場合には、保恒剤として亜硫酸塩、および／またはヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルデヒドの重亜硫酸塩付加物（例えば、アセトアルデヒドの重亜硫酸付加物、特に好ましくは、特開平1-298935号に記載の芳香族アルデヒドの重亜硫酸付加物）が有効である。

【0131】漂白定着液あるいは定着液に加えるスルフィン酸およびその塩の量としては、処理液1リットル当たり 1×10^{-4} ～1モル、より好ましくは 1×10^{-3} ～0.5モル、更に好ましくは 1×10^{-2} ～0.1モルである。

【0132】本発明における漂白・定着工程よりなる脱銀工程の合計時間は、処理時間の短縮化の目的から脱銀

不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は5秒～1分であり、さらに好ましくは5秒～25秒である。また、処理温度は25℃～50℃、好ましくは35℃～45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ、処理後のステインの発生が有効に防止される。また、本発明で採用する上記各処理液において、例えば特開昭62-183460号公報明細書第3頁右下欄～第4頁右下欄の実施例に記載された乳剤面に向かい合って設けられたスリットまたはノズルからポンプで圧送された液を吐出させる方法を適用することができる。また、本発明の処理はその液開口率〔空気接触面積(cm^2)／液体積(cm^3)〕がいかなる状態でも本発明以外の組み合わせよりも相対的に優れた性能を有するが、液成分の安定性の点から液開口率としては0～0.1 cm^{-1} が好ましい。連続処理においては、実用的にも0.001 cm^{-1} ～0.05 cm^{-1} の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.002～0.03 cm^{-1} である。

【0133】〔水洗および／または安定化〕次に、本発明のカラー画像形成方法における水洗および／または安定化の工程について説明する。この水洗および／または安定化工程における処理方法としては特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。また、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を最終浴として使用するような水洗工程―安定工程を行ってもよい。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、さらには水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。水洗および／または安定化工程に用いられる水洗水又は安定液には処理後の感光材料の乾燥時の水滴ムラを防止するため、種々の界面活性剤を含有させることができる。これらの界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型非イオン性界面活性剤、多価アルコール型非イオン性界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩型アニオン性界面活性剤、高級アルコール硫酸エステル塩型アニオン性界面活性剤、アルキルナフタレンスルホン酸塩型アニオン性界面活性剤、4級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤、アミン塩型カチオン性界面活性剤、アミノ酸型両性界面活性剤、ペタイン型両性界面活性剤があるが、イオン性界面活性剤は、処理に伴って混入してくる種々のイオンと結合して不溶性物質を生成する場合があるためノニオン性界面活性剤を用いるのが好ましく、特にアルキルフェノールエチレンオキサイド付加物が好ましい。アルキルフェノールとしては特にオクチル、ノニル、ドデシル、ジノニルフェノールが好ましく、又エチレンオキサイドの付加モル数としては特に8～14モルが好ましい。さらに消泡効果の高いシリコン系界面活性剤を用いることも好ましい。また安定化液には、色素安

定化剤としてホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを使用することができる。また安定化液には、その他ホウ酸、水酸化ナトリウムのようなpH調節用緩衝剤；1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸；エチレンジアミン四酢酸のようなキレート剤；アルカノールアミンのような硫化防止剤；蛍光増白剤；防黴剤などを含有させることができる。

【0134】また水洗水又は安定液中には、水アカの発生や処理後の感光材料に発生するカビの防止のため、種々の防バクテリア剤、防カビ剤を含有させることもできる。これらの防バクテリア剤、防カビ剤の例としては特開昭57-157244号及び同58-105145号に示されるような、チアゾリルベンズイミダゾール系化合物、あるいは特開昭54-27424号や特開昭57-8542号に示されるようなイソチアゾロン系化合物、あるいはトリクロロフェノールに代表されるようなクロロフェノール系化合物、あるいはプロモフェノール系化合物、あるいは、有機スズや有機亜鉛化合物、あるいは、チオシアン酸やイソチオシアン酸系の化合物、あるいは、酸アミド系化合物、あるいはダイアジンやトリアジン系化合物、あるいは、チオ尿素系化合物、ベンゾトリアゾールアルキルグアニジン化合物、あるいは、ベンズアルコニウムクロライドに代表されるような4級アンモニウム塩、あるいは、ペニシリンに代表されるような抗生物質等、ジャーナル・アンティバクテリア・アンド・アンティファンガス・エイジェント (J. Antibact. Antifung. Agents) Vol. 1, No. 5, p. 207~223 (1983)に記載の汎用の防バイ剤を1種以上併用してもよい。又、特開昭48-83820号に記載の種々の殺菌剤も用いることができる。また、多段向流方式において水洗水量を大幅に減少した際に起こるバクテリアの繁殖や生成した浮遊物の感光材料への付着する等の問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。

【0135】また、本発明の化合物の効果を害しない範囲において各種キレート剤を併用することが好ましい。キレート剤の好ましい化合物としては、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのアミノポリカルボン酸や1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸などの有機ホスホン酸、あるいは欧州特許345172A1号に記載の無水マレイン酸ポリマーの加水分解物などを挙げることができる。また、前記の定着液や漂白定着液に含有することができる保恒剤を水洗水に含有させることが好ましい。これらの水洗工程もしくは安定化工程に用いられる水としては、水道水の他、イオン交換樹脂などによってCa、Mg濃

度を5mg/リットル以下に脱イオン処理した水、ハロゲン、紫外線殺菌灯等より殺菌された水を使用するのが好ましい。

【0136】水洗水のpHは、4~9であり、好ましくは5~8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、好ましくは15~50℃で10秒~90秒、さらに好ましくは35~50℃で10秒~45秒の範囲が選択される。上記水洗及び/または安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。本発明においては、水洗及び/又は安定化水は逆浸透膜で処理したものを有効に用いることができる。逆浸透膜の材質としては酢酸セルロース、架橋ポリアミド、ポリエーテル、ポリスルホン、ポリアクリル酸、ポリビニレンカーボネート等が使用できる。

【0137】これらの膜の使用における送液圧力は、ステイン防止効果と透過水量の低下防止により好ましい条件は2~10Kg/cm²、特に好ましい条件は3~7Kg/cm²である。水洗及び/又は安定化工程は複数のタンクによる多段向流方式に接続するのが好ましいが、特に2~5個のタンクを用いることが好ましい。

【0138】本発明における現像工程、脱銀工程、水洗および/または安定化工程の補充方法は単一の組成の補充液を補充する場合以外に、複数の組成からなる複数の補充液に分離して補充する場合、単一または複数の補充液または水の補充と補充成分から成る固体物質の添加とに分離する場合、のいずれの方法でも補充することができる。本発明における一工程あたりの補充量は、複数の補充液に分離して補充されている場合はそれらが補充された際の体積の増加量によって表され、単一または複数の補充液または水の補充と補充成分から成る固体物質の添加とに分離されている場合もそれらが補充された際の体積の増加量によって表される。

【0139】本発明における処理の低補充化とは感光材料の種類によっても異なるが、例えばカラープリント用の現像処理の場合、感光材料1m²あたりの補充量は、発色現像液の補充量が10~60ml/m²、より好ましくは20~45ml/m²であり、このとき同時に漂白定着液の補充量が20~50ml/m²、かつ水洗および/または安定化液の補充量が50~100ml/m²であることが好ましい。また、このときの全工程の総補充量は70~200ml/m²が好ましく、90~160ml/m²がより好ましい。

【0140】本発明における連続処理とは処理液への実質的な補充を必要とする感光材料の処理を指す。より具体的には、カラープリントの処理に伴う補充量が1日あたりの平均として処理槽の容量の0.1~20%に相当する現像処理を複数日間実施することを指す。特に簡易

迅速処理でのステインの低減と写真性能の安定化の効果が得られる条件は、1日あたりの平均補充量が現像処理槽の容量の0.1～20%が好ましく、より好ましくは0.2～10%、最も好ましくは0.5～6%である。このとき、発色現像槽の容量は特に規定はないが、通常50リットル以下、好ましくは0.2～20リットルであり、最も好ましくは1～10リットルである。また、処理量は感光材料1m²あたりの補充量と前記1日あたりの平均補充量とによって決まる量であり、具体的にはカラープリント用感光材料の場合、1日あたり平均0.1～80m²であることが好ましく、より好ましくは0.2～60m²であり、最も好ましくは0.1～30m²である。

【0141】本発明における処理の迅速化とは、露光済みの感光材料を現像処理し、乾燥工程を経て画像を得るまでに要する時間を短縮することを意味する。具体的には発色現像工程、脱銀工程、水洗および／または安定化工程、および乾燥工程の一つ以上の工程時間を短縮することによって、全処理工程を30～90秒、好ましくは50～90秒にすることが本発明の好ましい態様である。また、各処理工程については、現像工程および脱銀工程の処理時間が各々30秒以内が好ましく、さらに好ましくは5～25秒である。また、このとき同時に水洗および／または安定化工程の処理時間(Tw)と漂白定着工程の処理時間(Tbf)の比(Tw/Tbf)は1.3以下が好ましい。本明細書において超迅速型の処理とは塩化銀含有率95モル%以上のハロゲン化銀乳剤を含有する感光材料を全処理工程を上記の時間で処理することをいう。このうち、本発明が目的とする超迅速処理においては、発色現像時間は50秒以下とすることができ、好ましくは30秒以下、更に好ましくは20秒以下、最も好ましくは15秒以下6秒以上である。同様に漂白定着時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは20秒以下、最も好ましくは15秒以下6秒以上である。また水洗又は安定化時間は、好ましくは40秒以下、更に好ましくは30秒以下、最も好ましくは20秒以下6秒以上である。

【0142】未発明における工程の処理時間とは、ある工程での感光材料の処理が開始してから次の工程での処理が開始されるまでの所要時間を意味する。本発明において現像工程の最初とは感光材料が発色現像液に浸漬する際を意味し、乾燥工程の終了とは乾燥工程の最終の搬送ローラーを感光材料が経たる際を意味する。

【0143】自動現像機による実際の処理時間は、通常、線速度と処理浴の容量とによって決まる。本発明における線速度の目安としては、400～4000mm/分が挙げられるが、特にミニラボと呼ばれている小型現像機の場合は500～2500mm/分が好ましい。本発明においては、水洗および／または安定化処理を多段向流浴で行う事が好ましく、このとき感光材料は空気に

接しないように各槽間を液中で移動することがより好ましい。各槽間を液中で移動させる方法としては、例えば各槽間に感光材料通路を設け、該通路はシャッター手段により開閉させることにより可能となる。この際、該シャッター手段としては可撓性を有する一対のブレードを互いの先端部のみが弾力的に接触するように設けることが好ましい。

【0144】本発明においては、現像、脱銀並びに水洗および／または安定化の工程の少なくとも1つの工程をジアミノスチルベン系蛍光増白剤の存在下で行うことが好ましい。ジアミノスチルベン系蛍光増白剤は、具体的には特開平6-332127号の第1表～第6表に記載の化合物が好ましく、これらの中でも化合物(SR-1)～(SR-16)が特に好ましい。ジアミノスチルベン系蛍光増白剤は感光材料及び処理液のいずれにも含有させることが可能であるが、処理液に含有させることが好ましく、処理液に含有させる場合、(1)現像、(2)脱銀、(3)水洗および／または安定化の各工程のいずれかの処理液に含有させることが好ましいが、複数の工程の処理液に実質的に含有させることが好ましい。ここで脱銀工程とは、漂白・定着・または漂白定着のいずれかの工程およびこれらの組み合わせから成る。

【0145】本発明において前記のように循環処理液の吹き付け量は、通常1リットル/分以上40リットル/分以下とする。循環量は上記吹き付け量を成すために5～30リットル/min、好ましくは10～25リットル/minと吹き付け量と同等以上になる。循環量と吹き付け量が同じであってもよい。本発明においては、少なくとも感材を処理している際にこの条件になっていることが必要である。また、処理機の電源が入っているときなどにもこの条件になっているてもよい。この循環、吹き付けは処理槽中で循環する形態、循環液を感光材料の感光性層側に吹き付ける形態のいずれでもよいが、本発明においては循環液を感光材料の少なくとも感光性層側に吹き付ける。吹き付けは液中が好ましい。循環液は常法によりフィルターを通過してろ過された後、処理槽に戻される。循環処理液の吹き付け量は好ましくは5～25リットル/分である。処理液の循環量は一つの処理槽あたり1.0～40リットル/分が好ましく、より好ましくは5～30リットル/分である。吹き付け量が少ないと本発明の効果が得られにくく、一方吹き付け量が多すぎると処理液の劣化が進みやすくなり好ましくない。循環された処理液の吹き出し孔は直後1～4mmで感光材料の感光性層に垂直に向かったものが1槽あたり10～100箇所設けられていることが好ましく、より好ましくは1槽あたり5～50箇所の吹き出し孔が設けられていることが好ましい。また、吹き出し孔と感光性層表面との距離が1.0～50mmであることが好ましく、より好ましくは2.0～20mmである。さらに1つの吹き出し孔からは流速1～100cm/秒以上が好まし

く、より好ましくは5~50cm/秒である。
 【0146】本発明において上記のような循環液の吹き付け手段はいずれの処理工程に設けられてもよいが、少なくとも現像工程に設けられていることが好ましく、現像工程と水洗および／または安定化の工程に設けられていることがより好ましく、全ての工程に設けられている状態が本発明のステインの改良効果を得ることができるため最も好ましい。さらに、水洗および／または安定化の工程に吹き付け手段を設ける好ましい状態として、水洗および／または安定化の工程が少なくとも3槽以上に分割されており、かつ少なくとも最終槽に循環液の吹き付け手段が設けられていることが好ましく、より好ましくは最終槽およびその前槽に設けられ、最も好ましくは水洗および／または安定化の全ての槽に設けられている状態である。また、水洗および／または安定化の工程は3~12槽に分割されていることが好ましく、3~10槽に分割されていることがより好ましい。また、分割された水洗および／または安定化の各槽間での感光材料の搬送は槽の壁に設けられたブレードを介して液中で移動する形態が空中時間の短縮の点から好ましく、循環液を吹き付けるためのノズルは搬送ローラーおよび槽間ブレードの間に設けられていることが好ましい。この際吹き付けノズルは感光材料の感光性層側のみでもよいが、多室型水洗工程などでは感光材料の表面両側から吹き付ける方法が搬送時のジャミング等の故障が生じにくいいため好ましい。

【0147】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例1

本発明の乳剤および比較用乳剤を以下のように調製した。

乳剤A-01の調製

石灰処理ゼラチン32gを蒸留水800mlに添加し、40℃にて溶解後、塩化ナトリウム3.3gとN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン0.02gを添加し、温度を60℃に上昇させた。硝酸銀10gを蒸留水30mlに溶解した液と、塩化ナトリウム3.5gを蒸留水30mlに溶解した液を、60℃の条件下で7分間かけて前記の液に添加混合した。続いて硝酸銀206gを蒸留水600mlに溶解した液と塩化ナトリウム73gを蒸留水600mlに溶解した液を、60℃の条件下で45分間かけて添加混合した。次に硝酸銀24gを蒸留水100mlに溶解した液と塩化ナトリウム8.5gを蒸留水100mlに溶解した液を、さらに8分間かけて添加混合した。40℃に降温後、沈降法により脱塩および水洗を施し、石灰処理ゼラチン120gを加え再分散した。予め調製した臭化銀微粒子乳剤（平均球相当径0.03μmからなり、出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり、 1×10^{-7} モルのヘキサクロロイリジウム

(IV) 酸カリウムを含む)を加え60℃に昇温した後、最適に金硫黄増感を施した。次いで、下記比較用増感色素Aをハロゲン化銀1モルあたり、 4.2×10^{-4} モル添加し、さらに1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり、それぞれ 1.7×10^{-4} モル加えた。このようにして得られた純塩化銀乳剤を乳剤A-01とした。乳剤A-01は平均辺長0.73μmの立方体乳剤からなり、X線回折は、臭化銀含有率で10モル%から40モル%相当の部分に弱い回折を示した。

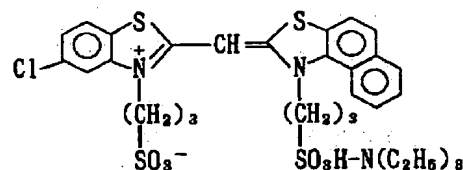
【0148】乳剤A-02の調製

乳剤A-01の調製方法において、比較用増感色素Aの代わりに比較用増感色素Bを用いたことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤をA-02とした。

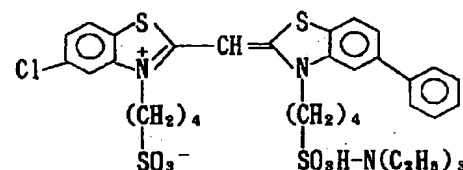
【0149】

【化30】

(増感色素A)



(増感色素B)



【0150】乳剤A-03~A-06の調製

乳剤A-01の調製方法において、比較用増感色素Aの代わりに増感色素I-(1)、I-(2)、I-(3)またはI-(4)を用いたことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を各々A-03~A-06とした。

【0151】乳剤A-13、A-15の調製

乳剤A-03の調製方法において、3回目に添加する塩化ナトリウム溶液中に、ヨウ化カリウム0.28gを添加したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤をA-13とした。乳剤A-05の調製方法において、3回目に添加する塩化ナトリウム溶液中に、ヨウ化カリウム0.28gを添加したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤をA-15とした。乳剤A-13、A-15は、ハロゲン化銀1モル当り0.1モル%の沃化銀を含む塩沃臭化銀からなり、表面に接した平均沃化銀含有率2モル%の沃化銀含有層を有していた。

【0152】各乳剤について、電子顕微鏡写真から粒子の形状、粒子サイズ、および粒子サイズ分布を求めた。粒子サイズは粒子の投影面積と等価な円の直径の平均値

をもって表わし、粒子サイズ分布は粒子径の標準偏差を平均粒子サイズで割った値を用いた。乳剤A-01～A-06、乳剤A-13、A-15はいずれもほぼ等しい粒子サイズおよび粒子サイズ分布を有しており、粒子サイズは $0.73\mu\text{m}$ 、粒子サイズ分布は0.09であった。粒子形状は、いずれの乳剤も主に(100)結晶面で囲まれた当方的な粒子よりなっていた。

【0153】乳剤A-21、A-23、A-25、A-31、A-33の調製

乳剤A-01、A-03、A-05、A-11、A-13 10
3各々の調製方法において、粒子サイズを下げ、増感色素1-フェニルメルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール*

表3

乳 剤	粒子形状	粒子サイズ	沃化銀含有相	青感性色素	色 素 量 ($\mu\text{g}/\mu\text{g Ag}$)
A-01	立方体	$0.73\mu\text{m}$	無	A	4.2×10^{-4}
A-02	立方体	$0.73\mu\text{m}$	無	B	4.2×10^{-4}
A-03	立方体	$0.73\mu\text{m}$	無	I-(1)	4.2×10^{-4}
A-04	立方体	$0.73\mu\text{m}$	無	I-(2)	4.2×10^{-4}
A-05	立方体	$0.73\mu\text{m}$	無	I-(3)	4.2×10^{-4}
A-06	立方体	$0.73\mu\text{m}$	無	I-(4)	4.2×10^{-4}
A-13	立方体	$0.73\mu\text{m}$	有	I-(1)	4.2×10^{-4}
A-15	立方体	$0.73\mu\text{m}$	有	I-(3)	4.2×10^{-4}
A-21	立方体	$0.59\mu\text{m}$	無	A	5.2×10^{-4}
A-23	立方体	$0.59\mu\text{m}$	無	I-(1)	5.2×10^{-4}
A-25	立方体	$0.59\mu\text{m}$	無	I-(3)	5.2×10^{-4}
A-31	立方体	$0.59\mu\text{m}$	有	A	5.2×10^{-4}
A-33	立方体	$0.59\mu\text{m}$	有	I-(1)	5.2×10^{-4}

【0155】感光材料の作成

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料

(101)を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0156】第五層塗布液調製

シアンカプラー(ExC-1)300g、色像安定剤(Cpd-1)250g、色像安定剤(Cpd-9)10g、色像安定剤(Cpd-10)10g、色像安定剤(Cpd-12)20g、紫外線吸収剤(UV-1)14g、紫外線吸収剤(UV-2)50g、紫外線吸収剤(UV-3)40gおよび紫外線吸収剤(UV-4)60gを、溶媒(Solv-6)230gおよび酢酸エチル350mlに溶解し、この液を、界面活性剤(Cp 50

*の添加量をそれぞれハロゲン化銀1モル当り 5.2×10^{-4} モル、 2.0×10^{-4} モル、 2.0×10^{-4} モルに変えて最適に全硫黄増感を施したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を各々A-21、A-23、A-25、A-31、A-33とした。このとき粒子サイズの変更は1回目の硝酸銀水溶液および塩化ナトリウム溶液の添加速度、添加温度の変更によって行い、いずれの乳剤も粒子サイズ $0.59\mu\text{m}$ 、粒子サイズ分布0.09の立方体乳剤から成っていた。得られた乳剤の特性を表3にまとめて示す。

【0154】

【表3】

d-20)を25g含む10%ゼラチン水溶液6500gに乳化分散させて乳化分散物Cを調製した。一方、塩臭化銀乳剤C(立方体、平均粒子サイズ $0.40\mu\text{m}$ の大サイズ乳剤Cと $0.30\mu\text{m}$ の小サイズ乳剤Cとの5:5混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも臭化銀0.5モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)を調製した。この乳剤には下記に示す赤感性増感色素GおよびHが、銀1モル当り、大サイズ乳剤Cに対してはそれぞれ 9.0×10^{-5} モル、また小サイズ乳剤Cに対してはそれぞれ 12.0×10^{-5} モル添加されている。また、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤を添加して最適に行われた。前記乳化分散物Cとこの塩臭化銀乳剤Cとを混合溶解し、後記組成となるように第五層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀量換算塗布量を示す。

【0157】第一層～第四層および第六層～第七層用の

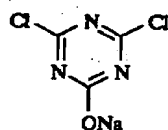
塗布液も第五層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、H-1、H-2およびH-3を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3及びAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m²、6*

* 0.0mg/m²、5.0mg/m² および10.0mg/m² となるように添加した。

【0158】

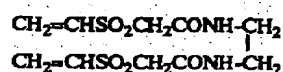
【化31】

(H-1) 硬膜剤



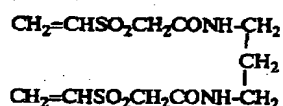
(ゼラチン当り 0.50重量%使用)

(H-2) 硬膜剤



(ゼラチン当り 1.20重量%使用)

(H-3) 硬膜剤

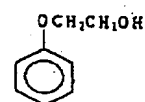
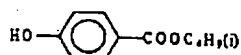
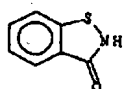


(ゼラチン当り 0.40重量%使用)

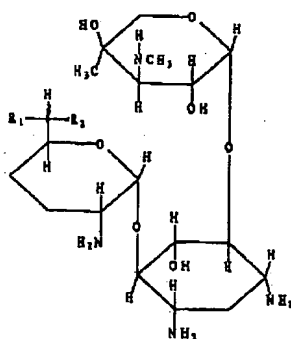
(Ab-1) 防腐剤

(Ab-2) 防腐剤

(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	-CH ₃	-NHCH ₃
b	-CH ₃	-H
c	-H	-NH ₂
d	-H	-NHCH ₃

a, b, c, d の 1:1:1:1 混合物 (モル比)

【0159】各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。

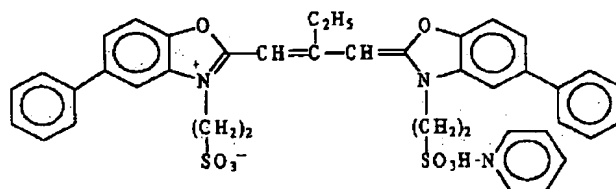
緑感性乳剤層

【0160】

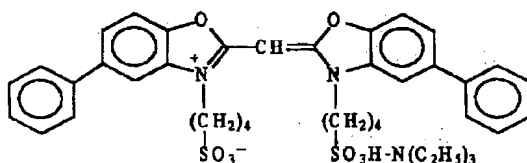
40 【化32】

71
(増感色素D)

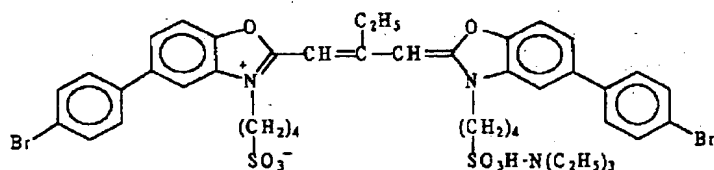
72



(増感色素E)



(増感色素F)



【0161】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当

り、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。)

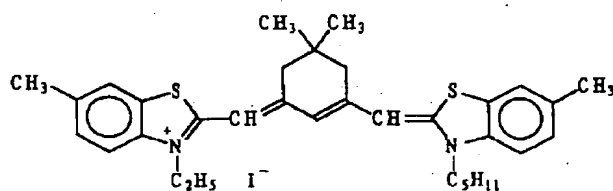
赤感性乳剤層

【0162】

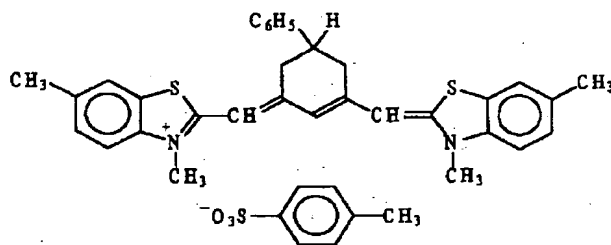
【化33】

73
(増感色素G)

74

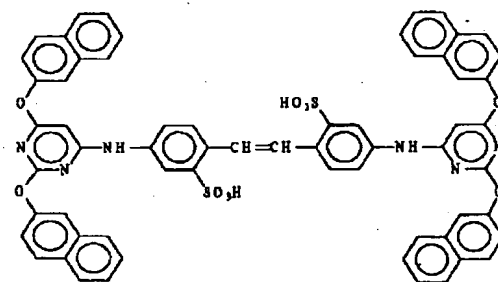


(増感色素H)



【0163】(増感色素GおよびHを、ハロゲン化銀1 20* 乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル
モル当り、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ 1.0×10^{-5} モル添加した。さらに、以下の化合物Iを赤感性*
【0164】
【化34】

(化合物I)

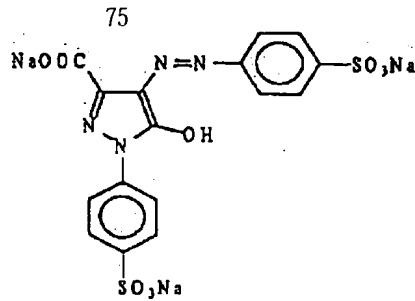
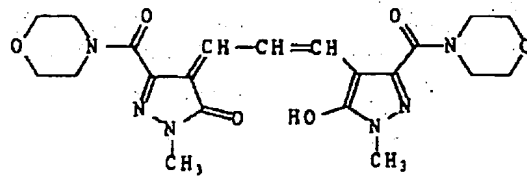
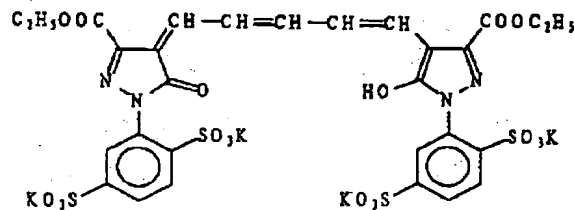
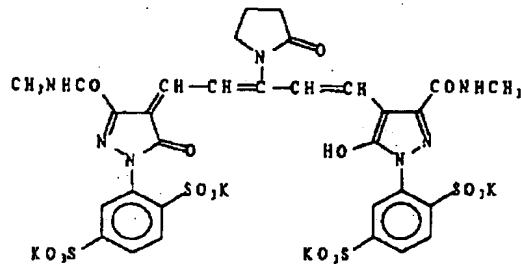


【0165】また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に
対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メル
カプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当
り 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四
層、第六層および第七層にも、それぞれ 0.2 mg/m^2 、
 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるように添加した。また、青感性乳剤層および
緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-
1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを、それぞれハロ

ゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル
添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアク
リル酸ブチルの共重合体ラテックス(重量比1:1、平
均分子量200000~400000)を 0.05 g/m^2 添加した。また、イラジエーション防止のために、
以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

【0166】

【化35】

(2 mg/m²)(4 mg/m²)(9 mg/m²)(9 mg/m²)

【0167】(層構成) 以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

第一層 (青感性乳剤層)

乳剤 A-01

ゼラチン

イエローカプラー (Ex Y)

色像安定剤 (Cpd-1)

色像安定剤 (Cpd-2)

色像安定剤 (Cpd-3)

色像安定剤 (Cpd-8)

溶媒 (Sol v-1)

* [第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO₂ ; 含有率 16 重量%、ZnO ; 含有率 4 重量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率 0.03 重量%)、青味染料

*40 (群青) を含む]

0.24

1.25

0.57

0.07

0.04

0.07

0.02

0.21

77

78

第二層（混色防止層）

ゼラチン	0.99
混色防止剤 (Cpd-4)	0.09
色像安定剤 (Cpd-5)	0.018
色像安定剤 (Cpd-6)	0.13
色像安定剤 (Cpd-7)	0.01
溶媒 (Solv-1)	0.06
溶媒 (Solv-2)	0.22

【0169】

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤B（立方体、平均粒子サイズ0.45 μ mの大サイズ乳剤Bと0.35 μ mの大サイズ乳剤Bとの1：3混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08。各サイズ乳剤とも臭化銀0.4モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）

	0.14
ゼラチン	1.36
マゼンタカプラー (ExM)	0.15
紫外線吸収剤 (UV-A)	0.14
色像安定剤 (Cpd-2)	0.02
色像安定剤 (Cpd-4)	0.002
色像安定剤 (Cpd-6)	0.09
色像安定剤 (Cpd-8)	0.02
色像安定剤 (Cpd-9)	0.03
色像安定剤 (Cpd-10)	0.01
色像安定剤 (Cpd-11)	0.0001
溶媒 (Solv-3)	0.11
溶媒 (Solv-4)	0.22
溶媒 (Solv-5)	0.20

【0170】

第四層（混色防止層）

ゼラチン	0.71
混色防止剤 (Cpd-4)	0.06
色像安定剤 (Cpd-5)	0.013
色像安定剤 (Cpd-6)	0.10
色像安定剤 (Cpd-7)	0.007
溶媒 (Solv-1)	0.04
溶媒 (Solv-2)	0.16

【0171】

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤C（立方体、平均粒子サイズ0.40 μ mの大サイズ乳剤Cと0.30 μ mの大サイズ乳剤Cとの5：5混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも臭化銀0.5モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）

	0.20
ゼラチン	1.11
シアンカプラー (ExC-1)	0.30
紫外線吸収剤 (UV-A)	0.29
色像安定剤 (Cpd-1)	0.25
色像安定剤 (Cpd-9)	0.01
色像安定剤 (Cpd-10)	0.01

79	80
色像安定剤 (Cpd-12)	0.02
溶媒 (Solv-6)	0.23
【0172】	
第六層 (紫外線吸収層)	
ゼラチン	0.46
紫外線吸収剤 (UV-B)	0.45
溶媒 (Solv-7)	0.25
第七層 (保護層)	
ゼラチン	1.00
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.04
流動パラフィン	0.02
界面活性剤 (Cpd-13)	0.01

【0173】以上の様に調製した試料101に対し、ゼラチン塗布量 (= 親水性バインダー塗布量)、カルシウム塗布量、被膜pH、酸化防止剤、使用乳剤 (青感性色素種) を表4に示す様に変更したことのみ異なる試料を作成し、試料102~142とした。ここでゼラチン塗布量の変更は各層毎のゼラチン塗布量を一律に変更することによって行った。また、カルシウム塗布量の変更はカルシウム含量の異なる2種のゼラチン (カルシウム含量3000ppm及び10ppm) を用意し、これらの混合比を変えて用いることで行った。また、被膜pHの調整は第二層及び第四層の塗布液に硫酸もしくは水酸化ナトリウム溶液を添加することによって行った。酸化防止剤は塗布膜中の全ハロゲン化銀1モル当り、 1×10^{-4} モル量を、第2層及び第4層各々に添加した。

【0174】得られた各試料に対し、以下の評価試験を行った。

評価試験①：塗布物面状試験

塗布面上における青感性色素の凝集物の発生頻度を目視にて数え、以下のランク付けを行った。

ランク 凝集物の発生頻度

◎ → 0~5 個/ m^2 程度

○ → 6~10 個/ m^2 程度

× → 11~30 個/ m^2 程度

×× → 31 個/ m^2 以上

【0175】評価試験②：現像進行性試験

塗布後25℃55%RHに10日間保存後の各試料に感光計 (富士写真フイルム (株) 製FWH型感光計光源の色温度3200°Kを用いてグレイの階調露光を与えた。露光後の試料に対し、後述するランニングされた処理A (発色現像時間45秒) と処理B (発色現像時間12秒) で処理を行った。処理後の試料の発色濃度を測定し、Dmax露光部における処理Aでのイエロー濃度 (D *
 40

*mA) と処理工程Bにおけるイエロー濃度 (DmB) との比 (DmB/DmA) を求め、これを現像進行性の目安とした。DmB/DmAが高く1に近い程迅速処理性に優れる。

【0176】評価試験③：青感性色素の残留試験

評価試験②で使用した処理Bで処理した試料の未露光部の反射スペクトルを分光光度計 (日立株式会社製U-3410) で測定し、450nmでの反射濃度 Dy_1 を求めた。次にこれらの試料を40℃で5分水洗を行った後に再び反射スペクトルを測定し、450nmでの反射濃度 Dy_2 を求め、両者の差 $\Delta Y = Dy_1 - Dy_2$ を、試料101の値を100としたときの相対値として求めた。この値が小さい程増感色素の残留による白地汚染が少なく好ましい。

評価試験④ 保存被りの試験

塗布後25℃55%で10日間保存した後、さらに強制的に60℃30%で1日間保存した試料に対し、前述の評価試験②で用いた処理Aにて処理を施し、発色濃度を測定した。得られた未露光部のイエロー濃度 Fog_2 と、評価試験②における処理Aで処理した試料の未露光部のイエロー濃度 Fog_1 の差 $\Delta Fog = Fog_2 - Fog_1$ を求め、感光材料を塗布後に長期保存した場合の被りの上昇のし易さの目安とした。 ΔFog が小さい程、感光材料の保存時の被りの発生が少なく優れ、好ましい。

【0177】本実施例で用いた処理方法を以下に示す。

【処理A】上記感光材料103を127mm巾のロール状に加工し、富士写真フイルム (株) 製ミニラボプリンタープロセッサ P P 1 2 5 8 A R を用いて像様露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理 (ランニングテスト) を行った。このランニング液を用いた処理を処理Aとした。

処理工程	温度	時間	補充量
カラー現像	38.5℃	45秒	45ミリリットル
漂白定着	38.0℃	45秒	35ミリリットル
リンス (1)	38.0℃	20秒	—
リンス (2)	38.0℃	20秒	—

リンス(3) **38.0℃ 20秒 —
 リンス(4) **38.0℃ 30秒 121ミリリットル

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フイルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装置し、リンス(3)からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。

(リンスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。)

【0178】各処理液の組成は以下の通りである。

[カラー現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800ミリリットル	800ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤(シリコーンKF351A/ 信越化学工業社製)	0.1g	0.1g
トリ(イソプロパノール)アミン	8.8g	8.8g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
ポリエチレングリコール(分子量300)	10.0g	10.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-		
ジスルホン酸ナトリウム	0.5g	0.5g
塩化カリウム	10.0g	—
臭化カリウム	0.040g	0.010g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤(ハッコールFWA-SF/ 昭和化学社製)	2.5g	5.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	11.1g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4- -アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	5.0g	15.7g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH(25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	10.15	12.50

【0179】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	700ミリリットル	600ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	47.0g	94.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.4g	2.8g
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3g	16.5g
硝酸(67%)	16.5g	33.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
チオ硫酸アンモニウム(750g/リットル)	107.0ミリリットル	214.0ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
重亜硫酸アンモニウム	23.1g	46.2g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル

pH (25℃/酢酸およびアンモニアにて調整)

6.0

6.0

【0180】

[リンス液]

[タンク液]

[補充液]

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02g

0.02g

脱イオン水(導電度5 μ S/cm以下)

1000ミリリットル 1000ミリリットル

pH

6.5

6.5

【0181】[処理B] 上記感光材料103を127mm巾のロール状に加工し、像様露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ランニングテスト)を行った。このランニング液を用いた処理を処理Bとした。処理は処理工程時間短縮のため*

*め移送速度を上げるよう改造した富士写真フィルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサ PP125 8ARを用いた。

【0182】

処理工程	温度	時間	補充量
カラー現像	45.0℃	12秒	45ml
漂白定着	40.0℃	12秒	35ml
リンス(1)	40.0℃	4秒	—
リンス(2)	40.0℃	4秒	—
リンス(3)	**40.0℃	4秒	—
リンス(4)	**40.0℃	4秒	121ml

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フィルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装置し、リンス(3)からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。

(リンスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。)

【0183】各処理液の組成は以下の通りである。

[カラー現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800ミリリットル	800ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤(シリコーンKF351A/信越化学工業社製)	0.1g	0.1g
トリ(イソプロパノール)アミン	8.8g	8.8g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
ポリエチレングリコール(分子量300)	10.0g	10.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-		
ジスルホン酸ナトリウム	0.5g	0.5g
塩化カリウム	10.0g	—
臭化カリウム	0.040g	0.010g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤(ハッコールFWA-SF/昭和化学社製)	2.5g	5.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	11.1g
N-エチル-N-(β -メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	10.0g	22.0g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g

85	86
水を加えて	1000ミリリットル 1000ミリリットル
pH (25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	
10.15	12.50

【0184】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	700ミリリットル	600ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III)アンモニウム	75.0g	150.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.4g	2.8g
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3g	16.5g
硝酸 (67%)	16.5g	33.0g
イミダゾール	14.6g	29.2g
チオ硫酸アンモニウム (750g/リットル)	107.0ミリリットル	214.0ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	16.0g	32.0g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1g	46.2g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25℃/酢酸およびアンモニアにて調整)	5.5	5.5

【0185】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02g	0.02g
脱イオン水 (導電度5 μ s/cm以下)	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.5	6.5

【0186】結果を表4及び表5に示す。表4及び表5から本発明の優れた効果を知ることができる。即ち、ゼラチン塗布量が比較的多い試料101~106はDmB/DmAの値が総じて低く、現像進行性に劣るのに対し、ゼラチン塗布量を本発明の範囲内の量とした試料はDmB/DmAの値が高まり現像進行性に有利であり、さらにこのとき一般式(I)で表わされる色素を用いることで色素残留 ΔY も低減され、迅速処理にとって好ましくなる。しかしながらカルシウム塗布量が本発明の規定を越えている試料においては、ゼラチン塗布量を下げ、同時に一般式(I)で表わされる色素を用いると、面状の悪化を伴ってしまい好ましくない(試料109~112, 133, 134)。即ち、ゼラチン塗布量が本発明の規定を満たし、一般式(I)で表わされる増感色素を用い、さらにカルシウム塗布量を本発明の範囲に限定した場合においてのみ、迅速処理性に優れると共に、面状の破綻のない試料を得ることができている。ここでカルシウム含量の低減による面状の改良効果は、本発明で規定するゼラチン塗布量において一般式(I)で表わされる色素を用いたときにはじめて得られる効果であることは注目すべき点である。この面状効果は、用いる乳剤の色素使用量が多い場合により顕著であり(試料133, 134に対する試料135, 136)、さらに用いる乳剤が沃化銀含有相を有するとき、面状がより向上す

ることが示されている(試料141, 142)。

【0187】一方、面状故障防止効果を有するカルシウム塗布量の低減は、同時に保存被りの悪化をもたらしてしまっている。この保存被りの発生は被膜pHが本発明の好ましい範囲である4~6.5を満たさない場合により顕著となるが(試料119に対する試料124、試料120に対する試料126)、この場合には、公知の酸化防止剤を適量添加することによってこれを防ぐことができる(試料125)。しかし、カルシウム含量の低減させた際にも好ましい範囲の被膜pHを選択することによって、何ら添加剤を添加せずに保存被りの悪化を防ぐことができる。また、カルシウム含量を低減した場合に見られるこの保存被りの悪化は、一般式(II)で表わされる酸化防止剤を試料に添加することで抑制可能なことが分かる(試料115に対する試料121~123)。また、表4及び表5から、用いる乳剤が沃化銀相を有することは本発明においてより好ましいことが分かる。即ち、沃化銀含有相を有する乳剤を用いることによって、本発明の色素を用いてゼラチン塗布量を低減した場合の面状の悪化がより一層改良されることがわかる(試料115, 117に対する試料128, 129など)。この沃化銀含有相の付与によって保存被りがやや悪化する傾向はあるものの、これは一般式(II)で表わされる酸化防止剤の使用によって改良できることが分かる(試料1

28, 129に対する試料130, 131)。

*【表4】

【0188】

*

表4

試料番号	親水性 ハインター 量 (g/m ²)	カルシウム 塗布量 (mg/m ²)	被膜 pH	酸化防止剤	乳剤番号	使用色素	面状	現像進行 DmB/ DmA	色素残留 ΔY	保存被り ΔFog	備考
101	6.92	8.0	6.0	—	A-01	A	⊙	0.32	100	0.002	比較例
102	6.92	8.0	6.0	—	A-02	B	⊙	0.33	97	0.002	比較例
103	6.92	8.0	6.0	—	A-03	I-(1)	⊙	0.29	40	0.003	比較例
104	6.92	8.0	6.0	—	A-04	I-(2)	⊙	0.31	45	0.002	比較例
105	6.92	8.0	6.0	—	A-05	I-(3)	⊙	0.30	43	0.003	比較例
106	6.92	8.0	6.0	—	A-06	I-(4)	⊙	0.32	55	0.003	比較例
107	5.5	8.0	6.0	—	A-01	A	⊙	0.63	85	0.003	比較例
108	5.5	8.0	6.0	—	A-02	B	⊙	0.64	81	0.004	比較例
109	5.5	8.0	6.0	—	A-03	I-(1)	×	0.59	30	0.006	比較例
110	5.5	8.0	6.0	—	A-04	I-(2)	×	0.64	34	0.004	比較例
111	5.5	8.0	6.0	—	A-05	I-(3)	×	0.63	33	0.004	比較例
112	5.5	8.0	6.0	—	A-06	I-(4)	×	0.60	38	0.004	比較例
113	5.5	4.0	6.0	—	A-01	A	⊙	0.63	84	0.006	比較例
114	5.5	4.0	6.0	—	A-02	B	⊙	0.63	83	0.006	比較例
115	5.5	4.0	6.0	—	A-03	I-(1)	○	0.60	28	0.011	本発明
116	5.5	4.0	6.0	—	A-04	I-(2)	○	0.64	33	0.008	本発明
117	5.5	4.0	6.0	—	A-05	I-(3)	○	0.62	31	0.010	本発明
118	5.5	4.0	6.0	—	A-06	I-(4)	○	0.62	36	0.009	本発明
119	5.5	8.0	3.8	—	A-03	I-(1)	×	0.58	32	0.004	比較例
120	5.5	8.0	6.8	—	A-03	I-(1)	×	0.63	33	0.004	比較例

【0189】

※ ※【表5】

表5 (表4の続き)

試料番号	親水性 ハインター 量 (g/m ²)	カルシウム 塗布量 (mg/m ²)	被膜 pH	酸化防止剤	乳剤番号	使用色素	面状	現像進行 DmB/ DmA	色素残留 ΔY	保存被り ΔFog	備考
121	5.5	4.0	6.0	(II)-(39)	A-03	I-(1)	○	0.60	28	0.006	本発明
122	5.5	4.0	6.0	(II)-(19)	A-03	I-(1)	○	0.61	27	0.004	本発明
123	5.5	4.0	6.0	(II)-(48)	A-03	I-(1)	○	0.60	29	0.004	本発明
124	5.5	4.0	3.8	—	A-03	I-(1)	○	0.57	29	0.021	本発明
125	5.5	4.0	3.8	(II)-(39)	A-03	I-(1)	○	0.58	29	0.009	本発明
126	5.5	4.0	6.8	—	A-03	I-(1)	○	0.63	28	0.014	本発明
127	5.5	4.0	6.0	(II)-(39)	A-05	I-(3)	○	0.64	30	0.006	本発明
128	5.5	4.0	6.0	—	A-13	I-(1)	⊙	0.64	29	0.018	本発明
129	5.5	4.0	6.0	—	A-15	I-(3)	⊙	0.63	32	0.015	本発明
130	5.5	4.0	6.0	(II)-(39)	A-13	I-(1)	⊙	0.63	29	0.006	本発明
131	5.5	4.0	6.0	(II)-(39)	A-15	I-(3)	⊙	0.62	31	0.006	本発明
132	5.5	8.0	6.0	(II)-(39)	A-21	A	⊙	0.75	104	0.003	比較例
133	5.5	8.0	6.0	(II)-(39)	A-23	I-(1)	××	0.73	38	0.004	比較例
134	5.5	8.0	6.0	(II)-(39)	A-25	I-(3)	××	0.77	45	0.004	比較例
135	5.5	4.0	6.0	(II)-(39)	A-21	A	⊙	0.76	103	0.006	比較例
136	5.5	4.0	6.0	(II)-(39)	A-23	I-(1)	○	0.73	36	0.008	本発明
137	5.5	4.0	6.0	(II)-(39)	A-25	I-(3)	○	0.75	43	0.010	本発明
138	5.5	4.0	6.0	(II)-(39)	A-23	I-(1)	○	0.75	36	0.006	本発明
139	5.5	4.0	6.0	(II)-(19)	A-23	I-(1)	○	0.74	37	0.004	本発明
140	5.5	4.0	6.0	(II)-(48)	A-23	I-(1)	○	0.76	38	0.004	本発明
141	5.5	4.0	6.0	—	A-33	I-(1)	⊙	0.73	39	0.012	本発明
142	5.5	4.0	6.0	(II)-(39)	A-33	I-(1)	⊙	0.74	38	0.005	本発明

【0190】実施例2

試料201の作製

★実施例1の試料101に対して、第五層の組成を以下の

★ ように変更した試料201を作製した。

第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C (立方体、平均粒子サイズ0.40 μmの大サイズ乳剤Cと0.30 μmの大サイズ乳剤Cとの5:5混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.09と0.11。各サイズ乳剤とも臭化銀0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

ゼラチン

0.12

1.11

89	90
シアンカプラー (E x C-1)	0.13
シアンカプラー (E x C-3)	0.03
色像安定剤 (C p d-1)	0.05
色像安定剤 (C p d-6)	0.06
色像安定剤 (C p d-7)	0.02
色像安定剤 (C p d-9)	0.04
色像安定剤 (C p d-10)	0.01
色像安定剤 (C p d-14)	0.01
色像安定剤 (C p d-15)	0.12
色像安定剤 (C p d-16)	0.03
色像安定剤 (C p d-17)	0.09
色像安定剤 (C p d-18)	0.07
溶媒 (S o l v-5)	0.15
溶媒 (S o l v-8)	0.05

【0191】試料201のゼラチン塗布量は $6.92\text{ g}/\text{m}^2$ 、カルシウム塗布量は $8.0\text{ mg}/\text{m}^2$ 、被膜pHは6.8であり実施例1の試料101と等しい値であった。試料201に対して、用いるゼラチン塗布量、カルシウム塗布量、被膜pH、酸化防止剤、使用乳剤を実施例1同様に變更した試料を作成し、実施例1と同様の評価試験を行ったところ、実施例1同様、本発明例である各試料の各特性が優れていることが示された。

【0192】実施例3

乳剤B-01の調製

反応容器にゼラチン水溶液1200ml (メチオニン含有率が約 $40\text{ }\mu\text{mol/g}$ の脱イオンアルカリ処理ゼラチン20g、NaCl 0.8gを含みpH6.0)を入れ、温度を60℃に保ちながらAg-1液(100ml中に硝酸銀20g、該ゼラチン0.8g、HNO₃ 1N液0.2mlを含む)とX-1液(100ml中に塩化ナトリウム6.9g、前記と同じゼラチン0.8g、NaOH 1N液0.3mlを含む)を50ml/分で15秒間だけ同時混合添加した。2分間攪拌した後、Ag-2液(100ml中に硝酸銀4g、前記と同じゼラチン0.8g、HNO₃ 1N液0.2mlを含む)とX-2液(100ml中に臭化カリウム2.8g、前記と同じゼラチン0.8g、NaOH 1N液0.3mlを含む)を70ml/分で15秒間、同時混合添加した。2分間攪拌した後、Ag-1液とX-1液を25ml/分で2分間、同時混合添加した。NaCl-液(100ml中に塩化ナトリウム10gを含む)を15ml加え、温度を55℃に上げ5分間熟成した後、Ag-3液(100ml中に硝酸銀20gを含む)とX-3液(100ml中に塩化ナトリウム7gを含む)をAg-3液を400mlずつ添加し、30分間かけて同時混合添加した。次いで沈降剤を添加し、温度を30℃に下げ、沈降水洗し、ゼラチン水溶液を加え、38℃でpH6.2、pCl 3.0に調製した。予め調製した臭化銀微粒子乳剤(平均球相当径 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ からなり、出来上りのハロゲン化銀1モルあたり、 1×10^{-7} モルのヘ

キサクロイリジウム(IV)酸カリウムを含む)を加え60℃に昇温した後、最適に金硫黄増感を施した。次いで、前記比較増感色素Aをハロゲン化銀1モルあたり、 7.9×10^{-4} モル添加し、さらに1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり、それぞれ 3.2×10^{-4} モル加えた。乳剤B-01におけるこれらの化合物の添加量は、ハロゲン化銀表面積あたりの添加量において乳剤A-01とほぼ等しくなるように調節した。このようにして得られた純塩化銀乳剤を乳剤B-01とした。乳剤B-01のX線回析は、臭化銀含有率で10モル%から40モル%相当の部分に弱い回析を示した。

【0193】乳剤B-03～B-06の調製

乳剤B-01の調製方法において、比較用色素Aの代わりに増感色素I-(1)、I-(2)、I-(3)、I-(4)を用いたことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を各々B-03～B-06とした。

乳剤B-13の調製

乳剤B-03の調製方法において、Ag-3液およびX-3溶液を350cc添加した後、X-3溶液をX-4溶液(100ml中に塩化ナトリウム7gおよびヨウ化カリウム0.19gを含む。)に置き換え、Ag-3溶液とX-4溶液をそれぞれ50ccずつ添加したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤B-13とした。乳剤B-13は、ハロゲン化銀1モルあたり0.1モルの沃化銀を含む塩沃臭化銀からなり、表面に接した平均沃化銀含有率2モル%の沃化銀含有相(沃塩化銀シェル)を粒子の中心から約90%から外側に有していた。

【0194】乳剤B-01、B-03～B-06、B-11、B-13はいずれもほぼ等しい粒子サイズおよび粒子サイズ分布を有しており、平均粒子サイズは $0.53\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子サイズ分布は0.28であった。粒子形状は、各乳剤とも全粒子の総投影面積の80%以上が(100)主平面を有するアスペクト比2以上の平板粒子に

20

30

40

50

よって占められており、その平板状粒子の平均円相当径は1.02 μm であり、平均アスペクト比は7.3であった。

*す。

【0196】

【表6】

【0195】得られた乳剤の特性を表6にまとめて示す。

表6

乳 剤	粒子形状	粒子サイズ μm	沃化銀含有相	青感性色素	色 素 量 ($\text{Et}/\text{Et Ag}$)
B-01	平板	0.53	無	A	7.9×10^{-4}
B-03	平板	0.53	無	I-(1)	7.9×10^{-4}
B-04	平板	0.53	無	I-(2)	7.9×10^{-4}
B-05	平板	0.53	無	I-(3)	7.9×10^{-4}
B-06	平板	0.53	無	I-(4)	7.9×10^{-4}
B-13	平板	0.53	有	I-(1)	7.9×10^{-4}

【0197】試料301の作製

※に変更した試料301を作製した。

実施例1の試料101に対して各層の組成を以下のよう※

第一層（青感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤B-01	0.24
ゼラチン	1.25
イエローカプラー（ExY）	0.57
色像安定剤（Cpd-1）	0.07
色像安定剤（Cpd-2）	0.04
色像安定剤（Cpd-3）	0.07
色像安定剤（Cpd-8）	0.02
溶媒（Solv-1）	0.21

【0198】

第二層（混色防止層）

ゼラチン	0.60
混色防止剤（Cpd-19）	0.09
色像安定剤（Cpd-5）	0.007
色像安定剤（Cpd-7）	0.007
紫外線吸収剤（UV-C）	0.05
溶媒（Solv-5）	0.11

【0199】

第三層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤B（試料101と同じ乳剤）

塩臭化銀乳剤B（試料101と同じ乳剤）	0.14
ゼラチン	0.73
マゼンタカプラー（ExM）	0.15
紫外線吸収剤（UV-A）	0.05
色像安定剤（Cpd-2）	0.02
色像安定剤（Cpd-7）	0.008
色像安定剤（Cpd-8）	0.07
色像安定剤（Cpd-9）	0.03
色像安定剤（Cpd-10）	0.009
色像安定剤（Cpd-11）	0.0001
溶媒（Solv-3）	0.06
溶媒（Solv-4）	0.11
溶媒（Solv-5）	0.06

【0200】

第四層（混色防止層）

ゼラチン	0. 4 8
混色防止剤（C p d - 4）	0. 0 7
色像安定剤（C p d - 5）	0. 0 0 6
色像安定剤（C p d - 7）	0. 0 0 6
紫外線吸収剤（U V - C）	0. 0 4
溶媒（S o l v - 5）	0. 0 9

【0201】

第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤C（試料101と同じ乳剤）

ゼラチン	0. 1 2
シアンカプラー（E x C - 2）	0. 5 9
シアンカプラー（E x C - 3）	0. 1 3
シアンカプラー（E x C - 3）	0. 0 3
色像安定剤（C p d - 7）	0. 0 1
色像安定剤（C p d - 9）	0. 0 4
色像安定剤（C p d - 1 5）	0. 1 9
色像安定剤（C p d - 1 8）	0. 0 4
紫外線吸収剤（U V - 7）	0. 0 2
溶媒（S o l v - 5）	0. 0 9

【0202】

20

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0. 3 2
紫外線吸収剤（U V - C）	0. 4 2
溶媒（S o l v - 7）	0. 0 8

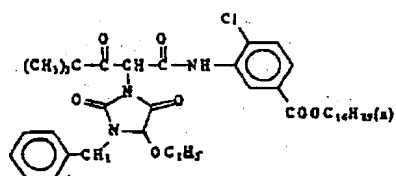
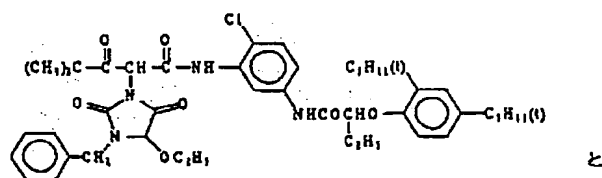
第七層（保護層）

ゼラチン	0. 7 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 （変性度17%）	0. 0 4
流動パラフィン	0. 0 1
界面活性剤（C p d - 1 3）	0. 0 1
ポリジメチルシロキサン	0. 0 1
二酸化珪素	0. 0 0 3

【0203】

【化36】

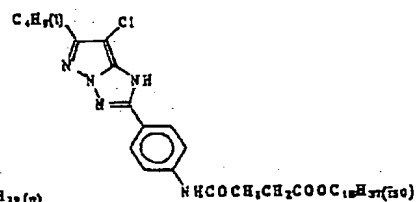
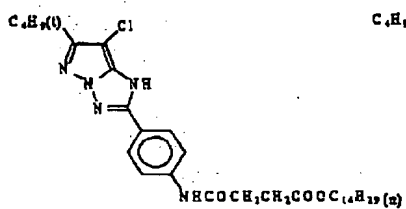
(E x Y) イエローカプラー



の 70:30 の混合物

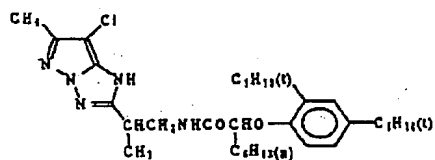
(モル比)

(E x M) マゼンタカプラー



と

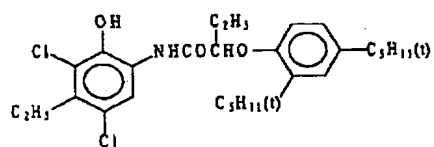
と



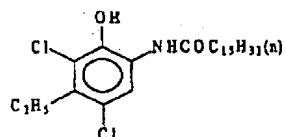
の 40:40:20 の混合物

(モル比)

97
(Ex C-1) シアンカブラー

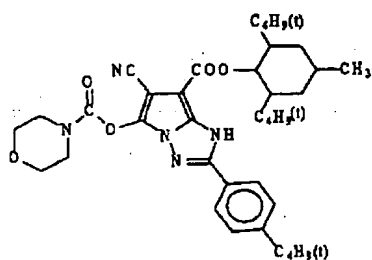


と



の 15 : 85 混合物
(モル比)

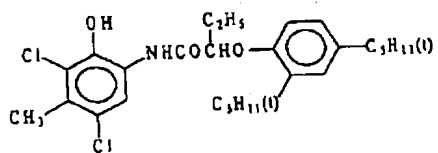
(Ex C-2) シアンカブラー



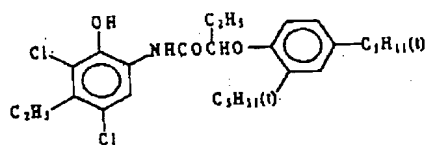
【0205】

* * 【化38】

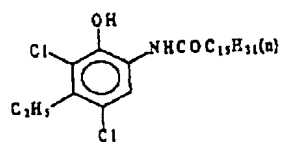
(Ex C-3) シアンカブラー



と



と

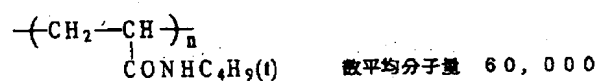


の 50 : 25 : 25 混合物
(モル比)

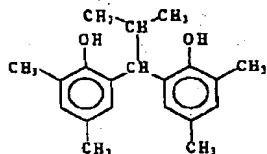
【0206】

【化39】

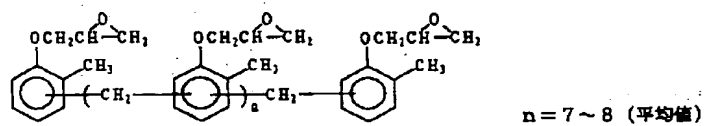
99
(Cpd-1) 色像安定剤



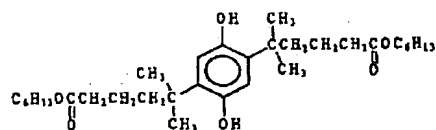
(Cpd-2) 色像安定剤



(Cpd-3) 色像安定剤



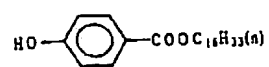
(Cpd-4) 混色防止剤



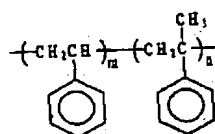
101

102

(Cpd-5) 褐色防止助剤

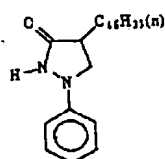


(Cpd-6) 安定剤

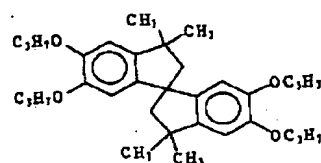


数平均分子量 600
m/n=10/90

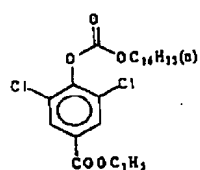
(Cpd-7) 混色防止剤



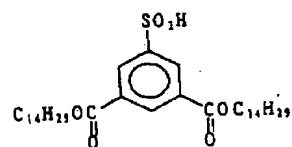
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



(Cpd-10) 色像安定剤

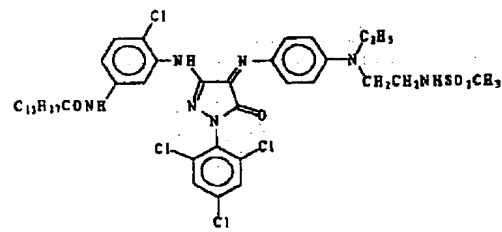


【0208】

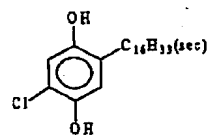
【化41】

103
(Cpd-11)

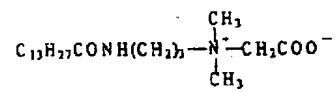
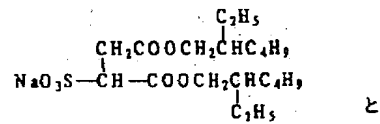
104



(Cpd-12) 色像安定剤



(Cpd-13) 界面活性剤



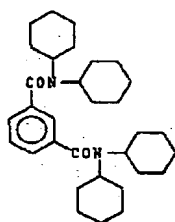
の 7 : 3 混合物
(モル比)

【0209】

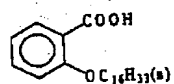
【化42】

(54)

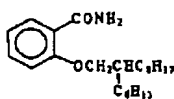
105
(Cpd-14)



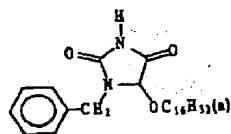
(Cpd-16)



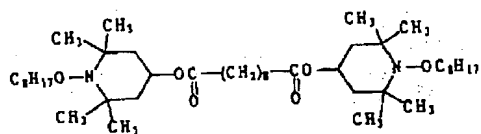
(Cpd-15)



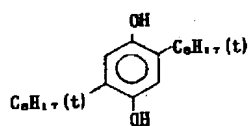
(Cpd-17)



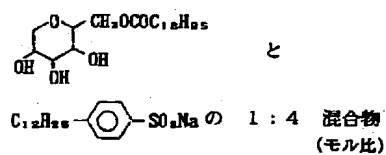
(Cpd-18)



(Cpd-19) 混色防止剤



(Cpd-20) 界面活性剤

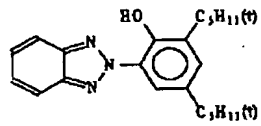


【0210】

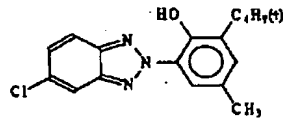
【化43】

107

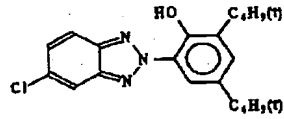
(UV-1) 紫外線吸収剤



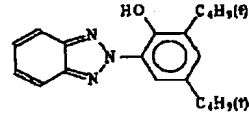
(UV-2) 紫外線吸収剤



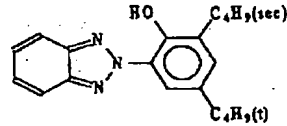
(UV-3) 紫外線吸収剤



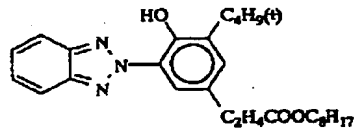
(UV-4) 紫外線吸収剤



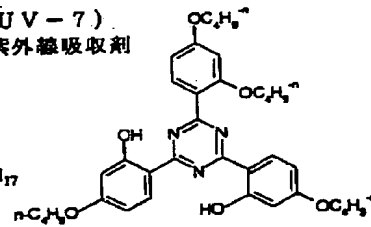
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



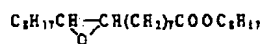
UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4 = 4/2/2/3 の混合物 (重量比)

UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6 = 9/3/3/4/5/3 の混合物 (重量比)

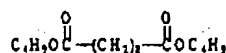
UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7 = 1/1/1/2 の混合物 (重量比)

【0211】

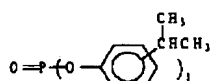
【化44】

109
(Sol v-1)

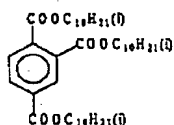
(Sol v-3)



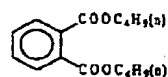
(Sol v-5)



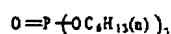
(Sol v-7)



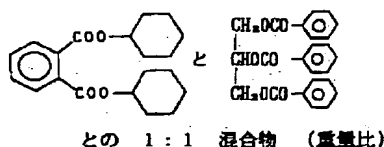
(Sol v-2)



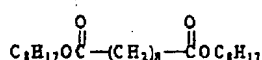
(Sol v-4)



(Sol v-6)



(Sol v-8)



【0212】以上の様に調製した試料301に対し、ゼラチン塗布量(=親水性バインダ塗布量)、カルシウム塗布量、被膜pH、酸化防止剤、使用乳剤(青感性色素種)を表7に示す様に変更したことのみ異なる試料を作成し、試料301~320とした。ここでゼラチン塗布量の変更は各層毎のゼラチン塗布量を一律に変更することによって行った。また、カルシウム塗布量の変更はカルシウム含量の異なる2種のゼラチン(カルシウム含量3000ppm及び10ppm)を用意し、これらの混合比を変えて用いることで行った。また、被膜pHの調整は第二層及び第四層の塗布液に硫酸もしくは水酸化ナトリウム溶液を添加することによって行った。また酸化防止剤は塗布膜中の全ハロゲン化銀1モル当り、 1×10^{-4} モル量を、第2層及び第4層各々に添加した。得られた試料に対し、実施例1同様の評価試験を行った。ここでΔYは実施例1の試料101の値を100としたときの相対値で示した。結果を表7に示す。

【0213】表7から本発明の優れた効果を知ることができる。即ち、ゼラチン塗布量が本発明の規定を満たさない試料においてはDmB/DmAの値が比較的低く迅

速処理にとって好ましくない(試料317~320)のに対し、ゼラチン塗布量が本発明の規定を満たす試料はこの点が改良される。しかしながらカルシウム含量を低減することなくゼラチン塗布量のみを低減した場合においては、色素残留にとって好ましい一般式(I)で表わされる色素を使用した場合に面状が悪化してしまう(試料302~307)。この面状の悪化は、カルシウム塗布量が本発明の規定を満たす試料において改善され(試料313~316)、特に沃化銀含有相を有する乳剤を用いた場合に面状はより向上する(試料314~316)。一方、カルシウム塗布量を下げたことによって悪化する保存被りは被膜pHを選ぶことで悪化の程度を低減でき(試料309に対する試料308)、さらに一般式(II)で表わされる酸化防止剤を併用することで保存被りの問題はほとんど解消する(試料308に対する試料311~313など)。この効果は沃化銀含有相を有する乳剤を用いた場合により顕著となる(試料314に対する試料315、316)。

【0214】

【表7】

表7

試料番号	親水性 ハインター 量 (g/m^2)	カルシウム 塗布量 (mg/m^2)	被膜 pH	酸化防止剤	乳剤番号	使用色素	面状	現像進行 DmB/DmA	色素残留 ΔY	保存被り $\Delta F\text{og}$	備考
301	4.76	8.0	6.0	—	B-01	A	◎	0.93	128	0.006	比較例
302	4.76	8.0	6.0	—	B-03	I-(1)	××	0.98	18	0.007	比較例
303	4.76	8.0	6.0	—	B-04	I-(2)	××	0.97	20	0.006	比較例
304	4.76	8.0	6.0	—	B-05	I-(3)	××	0.97	22	0.007	比較例
305	4.76	8.0	6.0	—	B-06	I-(4)	××	0.97	24	0.006	比較例
306	4.76	8.0	6.8	—	B-03	I-(1)	××	0.96	22	0.007	比較例
307	4.76	8.0	3.8	—	B-03	I-(1)	××	0.97	20	0.008	比較例
308	4.76	5.50	6.0	—	B-03	I-(1)	○	0.96	23	0.014	本発明
309	4.76	5.50	6.8	—	B-03	I-(1)	○	0.96	24	0.021	本発明
310	4.76	5.50	3.8	—	B-03	I-(1)	○	0.99	22	0.024	本発明
311	4.76	5.50	6.0	(II)-(39)	B-03	I-(1)	○	0.98	24	0.006	本発明
312	4.76	5.50	6.0	(II)-(19)	B-03	I-(1)	○	0.99	23	0.007	本発明
313	4.76	5.50	6.0	(II)-(48)	B-03	I-(1)	○	0.97	22	0.008	本発明
314	4.76	5.50	6.0	—	B-13	I-(1)	◎	0.97	22	0.024	本発明
315	4.76	5.50	6.0	(II)-(39)	B-13	I-(1)	◎	0.98	21	0.009	本発明
316	4.76	5.50	6.0	(II)-(19)	B-13	I-(1)	◎	0.97	23	0.009	本発明
317	8.0	8.0	6.0	—	B-01	A	○	0.57	168	0.007	比較例
318	8.0	8.0	6.0	—	B-03	I-(1)	○	0.55	30	0.008	比較例
319	8.0	8.0	6.0	—	B-04	I-(2)	○	0.56	36	0.004	比較例
320	8.0	8.0	6.0	—	B-05	I-(3)	○	0.52	33	0.005	比較例

【0215】実施例4

実施例1および実施例2で作成した各試料に、下記露光装置を用い、B、G、R 3色のレーザー光で走査露光を与えて現像処理したところ、本発明例である試料はいずれも迅速処理性が高く、走査露光用感光材料としても優れていることが確認された。

【0216】(露光装置)光源は、半導体レーザーGaAlAs(発振波長;808.5nm)を励起光源としたYAG固体レーザー(発振波長;946nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した473nmと、半導体レーザーGaAlAs(発振波長;808.5nm)を励起光源としたYVO₄固体レーザー(発振波長;1064nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した532nmと、AlGaInP(発振波長;680nm:松下電産製タイプNo. LN9R20)とを用いた。3色それぞれのレーザー光はAOMにて強度変調されポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、カラー印画紙上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。この走査露光は、600dpiであり、光ビーム径測定装置[1180GP/ビームスキャン社製(米国)]を用いた光ビーム径測定では、B、G、Rとも65μmであった(主走査方向径/副走査方向径の差が1%以内の円形ビームであった)。

【0217】実施例5

支持体を下記のように変更した以外は実施例1又は実施例2と全く同様にして調製した試料について、実施例1、2及び実施例4と同様の評価試験を行ったところ、本発明例である試料はいずれの特性も優れており、透過

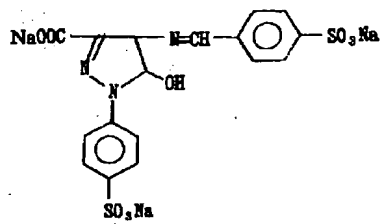
支持体を用いた本発明のハロゲン化銀写真感光材料においても白地汚染と面状故障が防止され、迅速処理性に優れ、さらに走査露光においても好適に使用しうることが確認された。

【0218】(支持体)ポリエチレンテレフタレート(厚み180μm)(乳剤層と反対の面に、ゼラチン(6.2g/m²)および下記染料-1、染料-2、染料-3(それぞれ0.07g/m²、0.04g/m²、0.095g/m²)から成るバック層を有する。)

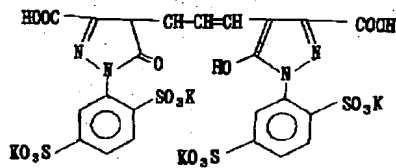
【0219】

【化45】

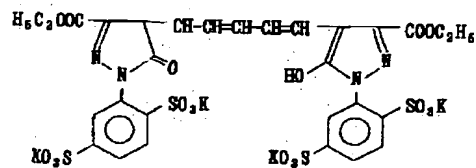
染料-1



染料-2



染料-3



* 【0220】

【発明の効果】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特定の分光増感色素を用い、親水性バインダー量及びカルシウム量を所定の範囲に低減したことにより、迅速処理性に優れ、処理後の分光増感色素の残留が少なく、かつ、分光増感色素の凝集による面状故障の発生が防止されているという優れた特性を有する。さらに、被膜pHを特定の範囲とした本発明の感光材料においては、白地汚染及び面状故障の防止に加え、添加剤を使用することなく保存被りの悪化を抑制することができる。

また、酸化防止剤として分子量330以下の化合物又は一般式(II)で表わされる化合物を使用した本発明の感光材料は、迅速処理性に優れ、白地汚染と面状故障が少なく、保存による被りの上昇が低減されているという優れた効果を奏する。このハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いた本発明の画像形成方法によれば、迅速処理が可能であり、像様露光するに当り面露光、走査露光のいずれの態様でも好適に適用しうが、とりわけ走査露光によれば超迅速処理が可能である。本発明のこのような画像形成方法によれば、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後に現像処理する超迅速処理システムの形成が可能になる。

*

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

G 0 3 C 1/34
7/392
7/407

識別記号

F I

G 0 3 C 1/34
7/392
7/407

テーマコード(参考)

A